

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilní

Studijní program: N3106 –Textilní inženýrství

Studijní obor: Chemická technologie textilní

**STUDIUM VHODNÝCH CHEMICKÝCH SLOUČENIN VYUŽITELNÝCH PRO
TEXTILNÍ DETEKTOR CHEMICKÝCH BOJOVÝCH LÁTEK**

**STUDY OF CHEMICAL COMPOUNDS SUITABLE FOR TEXTILE DETECTOR
OF CHEMICAL WARFARE AGENTS**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor: Bc. Dušan Trefilík

Vedoucí práce: Ing. Martina Víková, Ph.D.

Konzultant: prof. Ing. Emil Halámek, CSc.

Liberec 2011

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Nesouhlasím s umístěním diplomové práce v Univerzitní knihovně TUL.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

V Liberci dne 7.5.2011

.....
podpis

Poděkování

Děkuji své vedoucí práce Ing. Martině Víkové, Ph.D. za trpělivost, podnětné připomínky, návrhy a korekce mé diplomové práce a čas, který mi věnovala.

Dále děkuji prof. Ing. Emilu Halámkovi, CSc. za obětavou nápomoc a poskytnutí rozsáhlých výzkumných materiálů a za podporu a znalosti, které mi v oblasti chemie bojových látek předal.

Abstrakt

Cílem této práce je navrhnout vhodné chemické sloučeniny pro detekci bojových chemických látek. Dále navrhnout jak tyto komponenty ukotvit na textilní substrát tak, aby bylo možno následně provést nanesením chemické bojové látky detekci její přítomnosti. Ve finální fázi práce bylo cílem vytvořit vzorek textilního detektoru využívajícího schopnosti chemických bojových látek prostupovat makromolekulárními materiály a využít kinetiku tohoto prostupu k bližší identifikaci těchto vybraných látek.

Abstrakt

The objective of this thesis is to find a suitable chemical compounds for the detection of chemical warfare agents (CWA). Additionally to design how to anchor these compounds on the textile substrate in order to detect the presence of the CWA. In the final phase of work create a sample textile detector using ability of CWA to permeate macromolecular materials and use the kinetics of this mechanism to a closer identification of selected CWA.

Seznam symbolů a zkratk

AC	kyanovodík
AChE	acetylcholinesteráza
CG	fosgen
CHZ	chemické zbraně
CK	chlorkyan
CWA	chemické bojové látky
ČR	Česká republika
ČSLA	Československá lidová armáda
DP	difosgen
G	zástupci látek typu G (sarin, soman, tabun..)
GA	tabun
GB	sarin
GD	soman
H	zástupci látek typu H (yperit..)
H ⁺	vodíkové ionty (protony)
HD	sulfidický yperit
HInd	indikátor reagující kysel
HL	směs yperit-lewisit
HN	dusíkatý yperit
IP-1	indikační páska 1
IP-2	indikační páska 2
Ind	indikátor
K _{HInd}	disociační konstanta kysel reagujícího indikátoru
L	lewisit
OPZHN	ochrana proti zbraním hromadného ničení
pH	záporný dekadický logaritmus koncentrace vodíkových iontů
pK	záporný dekadický logaritmus disociační konstanty
PP-1	průkazníkový papírek 1
PP-3	průkazníkový papírek 3
R33	ruská verze látky VX
V	zástupci látek typu V (VX,R33..)

Obsah

1. PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU PROBLEMATIKY	13
1.1. Místo a úloha jednoduchých prostředků detekce CWA	13
1.1.1. Jednoduché prostředky detekce	13
1.1.1.1. Detekční křídly	14
1.1.1.2. Detekční papíry	14
1.1.1.3. Detekční barvy	15
1.2. Požadavky na výzkum jednoduchých detekčních prostředků	15
1.3. Rozsah dané problematiky	19
1.3.1. Volba detekčního principu	20
1.3.1.1. Chemický princip	20
1.3.1.1.1. Analytické reakce	21
1.3.1.1.2. Reakce s barevnými komplexy	21
1.3.1.1.3. Působení na pH indikátory	21
1.3.1.1.4. Reakce s enzymatickými činidly	21
1.3.1.2. Fyzikálně–chemické metody	22
1.3.1.3. Fyzikální metody	22
1.3.2. Technologie nánosu činidla	23
1.3.2.1. Nanášení směsí z vodného prostředí	23
1.3.2.1.1. Disperze a emulze	24
1.3.2.1.2. Vodné roztoky	24
1.3.2.1.3. Latexy	24
1.3.2.2. Nanášení směsí z organických rozpouštědel	24
1.3.2.3. Nanášení směsí na bázi vosků	25
1.3.2.4. Impregnace	25
1.3.2.5. Vrstvené kombinované nosiče	25
1.4. Přehled některých jednoduchých detekčních prostředků	26
1.4.1. Detekční prášky	26
1.4.1.1. Indikační prášky IP-1 a IP-2 [6]	26
1.4.1.1.1. Složení IP-1 a IP-2	26
1.4.2. Detekční křídly	28
1.4.2.1. Průkazníkové křídly M7 a M7A-1	28
1.4.2.2. Detekční křída M8	28
1.4.2.3. Detekční křída M7	28
1.4.2.4. Detekční křída k indikaci organofosfátů	29
1.4.2.5. Detekční křída k indikaci CG	29

1.4.2.6. Detekční křída na indikaci CK	30
1.4.2.7. Detekční křída na indikaci AC	30
1.4.3. Detekční papíry	31
1.4.3.1. Detekční papír KU-1	31
1.4.3.2. Detekční papír K-7a	32
1.4.3.3. Detekční papír č. 570	33
1.4.3.4. Detekční papír č. 1	34
1.4.3.5. Detekční papír PP-1	35
1.4.3.6. Detekční papír PP-3	35
1.5. Přehled některých detekčních principů	36
1.5.1. Analytické reakce s barevným efektem	37
1.5.1.1. Aminoperoxidová reakce (Schönemannova reakce)	37
1.5.1.2. Reakce s hydroxamovými kyselinami	39
1.5.1.3. Reakce na thiolovou skupinu	40
1.5.1.4. Pyridinová reakce	40
1.5.1.5. Reakce na alkoxylovou skupinu	42
1.5.2. Využití barevných komplexů [3]	43
1.5.2.1. Vliv substituentů v molekule CWA	44
1.5.2.1.1. GB	44
1.5.2.1.2. Látka VX	44
1.5.2.1.3. HD	45
1.5.2.2. Metalochromní indikátory	46
1.5.2.2.1. Azobarviva	46
1.5.2.2.2. Pyridinové deriváty s azoskupinou	47
1.5.2.2.3. Trifenylmethanová barviva	47
1.5.2.3. Praktické využití některých reakcí	48
1.5.2.3.1. Reakce na terciární amin	48
1.5.2.3.2. Reakce na fluoridový aniont	49
1.5.2.3.3. Reakce HD s thiolovou skupinou [17]	50
1.5.2.3.4. Další komplexotvorné reakce s HD	50
1.5.2.4. Barevné indikátory pH	51
1.6. Východiska pro formulaci cílů práce	55

2. CÍL PRÁCE57

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST59

3.1.	Použité stroje	59
3.2.	Použité chemikálie a činidla	59
3.3.	Výběr konstrukčního řešení	59
3.3.1.	Strip na uniformě	61
3.3.2.	Laboratorní jednoduchý detektor CWA	61
3.3.2.1.	Vícevrstvý textilní detektor CWA	61
3.3.2.2.	Multianalyzátor	62
3.4.	Hodnocení barevnosti	63
3.5.	Výběr vhodných barviv	64
3.5.1.	Barviva reagující fyzikálním principem	64
3.5.1.1.	Solvent red 119	64
3.5.2.	Barviva reagující chemickým principem	65
3.6.	Výběr nosiče – textilního substrátu	65
3.6.1.	Bavlna	66
3.6.2.	Polypropylen	66
3.6.3.	Polyester/Bavlna	67
3.6.4.	Polyamid	67
3.7.	Výběr metody nánosu barviva	68
3.7.1.	Sítotisk	68
3.8.	Výběr vhodné tiskací pasty	68
3.9.	Výroba vzorků	69
3.9.1.	Strip na uniformě	70
3.9.2.	Vícevrstvý detektor	70
3.10.	Testování na reálných CWA	71
3.11.	Výsledky a diskuze	72
3.11.1.	Testování vzorků a jejich schopnost detekovat přítomnost CWA	72
3.11.2.	Využití bílých pigmentů	73
3.11.2.1.	Návrh řešení homogenizace tiskací pasty	73
3.11.3.	Textilní substrát jako nosič barviva	74
3.11.4.	Reakce barviva	74
ZÁVĚR.....		77
Seznam použité literatury.....		78
Seznam příloh.....		81

1. PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU PROBLEMATIKY

1.1. Místo a úloha jednoduchých prostředků detekce CWA

Prostředky používané k polní detekci CWA lze v zásadě rozdělit na tři skupiny [1]

- Jednoduché prostředky detekce
- Chemické průkazníky
- Automatické signalizátory

1.1.1. Jednoduché prostředky detekce

Jednoduché prostředky detekce umožňují detekci aerosolů a kapek CWA bez použití dalších přídavných chemikálií, které by zajišťovaly příslušné analytické prostředí a bez použití přídavných analytických činidel. Indikační efekt je založen na barevné změně činidla vhodně zakotveného na příslušném nosiči. Za tyto prostředky lze považovat dnes v drtivé míře používané detekční papíry, potom fólie, křídly, prášky, destičky apod.

Skupina jednoduchých prostředků detekce CWA je primárně využívána specialisty chemického vojska na oblast chemického průzkumu. Historie jejich využití je velmi stará a datuje se spolu s prvním použitím CWA. Přes současný rozvoj nejrůznějších druhů jiných sofistikovanějších detekčních přístrojů a analyzátorů, které již dávno překonaly omezené vlastnosti jednoduchých prostředků, zůstávají přesto ve výzbroji většiny armád [3].

1.1.1.1. Detekční křídly

Detekční křídly jsou směsí plnidla a pojidla. Jsou opracovány technologie výroby detekčních kříd na indikaci látek řady G, HD, HN, L. Dále lze nalézt detekční křídly na CK, AC a CG [3].

1.1.1.2. Detekční papíry

Existuje široký sortiment jednoduchých detekčních prostředků tohoto typu a lze je nalézt u všech armád majících ve své struktuře chemické specialisty. V armádě USA byl užíván starší typ detekčního papíru M6, určený ke zjišťování HD, HN, L a látek řady G. Později byl nahrazen novějším typem M6 A-1. Dále byly užívány papíry M2 na detekci HD a HN a také M7 A-1 k detekci HD, HN, a látek řady G. Papíry ABC-MBV6H byly určeny k detekci látek VX, HD a L. Později byly nahrazeny prostředky M8 a M9, které reagují na HD a látky řady V a G [3].

Stejně jako armáda USA byly i ostatní armády vybaveny nemenším výčtem různých detekčních papírů. Velká Británie používala detekční papír MK-1 umožňující detekci HD, HN, L a látek G a V. Francouzská armáda používala detekční papír F1 na HD, HN a látky typu G, V. V Holandsku byl vyvinut detekční papír zajímavé konstrukce, určený k detekci par a aerosolů látek typu G a V, přičemž možnosti detekovat i páry je dosaženo tím, že se papír upevní na nasávací otvor filtru obličejové masky a je tak prosáván vzduchem.

Ve výzbroji ČSLA byla detekční páska PP-1 k detekci látky VX a jejího rozlišení od látek typu G. V současné době je v armádě ČR zaveden detekční papír PP-3, který je schopen detekovat a rozlišit látky typu G, V, H [3]. Zahraničním armádám je dodáván firmou ORITEST a.s. pod obchodním názvem CALID-3.

Indikátory využití v tomto prostředku byly testovány i na textilním nosiči [1]. Byly však shledány problémy s kontraindikacemi zátěrových hmot s vlastním detekčním barvivem.

1.1.1.3. Detekční barvy

Využití vhodných indikátorů lze nalézt i v této skupině rychlých detekčních prostředků. Detekční barvy lze uplatnit formou nátěru na technice či chemické munici. Konkrétně stejná barviva, jako jsou použita v prostředku PP-3, se využívala k detekci úniku CWA z chemických granátů [53]. Jejich možná místa netěsnosti byla opatřena nátěrem, který obsahoval tyto indikátory a pro lepší transparentnost barevné změny byla v nátěru obsažena běloba, konkrétně oxid titaničitý. Směs indikátorů a běloby byla v koncentraci 0,5–1,5 % rozmíchána do vinylakrylátového nebo butadienového latexu a tato směs použita k nátěru.

1.2. Požadavky na výzkum jednoduchých detekčních prostředků

Významnou složkou chemického zabezpečení a OPZHN z hlediska snížení účinků CHZ na živou sílu je chemický průzkum, který zabezpečuje včasné zjištění jejich použití, druhu CWA a rozsahu kontaminace. Realizace toho úkolu je limitována systémem technických prostředků chemického průzkumu a úrovní vycvičenosti specialistů chemického vojska. Úroveň tohoto systému je závislá na mnoha skutečnostech. Je to přijatá vojenská doktrína, názor na hrozbu použití chemických zbraní, úroveň ekonomického potenciálu dané země, druh CWA, které je dnes možno použít.

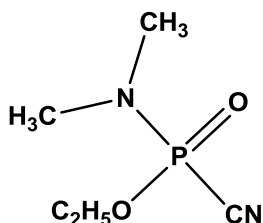
Soudobé použití CWA je otázkou spíše lokální. Většina států vlastních zásoby širokého spektra CWA dnes již přistoupila ke smlouvám zavazujícím nejen k vyřazení CHZ z výzbroje, ale i k likvidaci stávajících zásob a k zastavení vývoje nových CWA. Problematika OPZHN se tak dnes soustředí na možnosti zneužití CHZ v oblasti světového terorismu a státy, které příslušné smlouvy nepodepsaly. Jedná se především o státy s nedemokratickým režimem.

Současná hrozba CHZ se tak soustředí především na letální nervově-paralytické chemické látky s extrémní toxicitou pro teplokrevné organismy, nízkým prahem účinku a rychlým nástupem symptomů intoxikace.

V současné době snadného přístupu ke vzdělání, informacím a internetu nelze zcela vyloučit, že nebudou tyto získané informace a zkušenosti zneužity pro teroristické účely a vývoj nových, letálnějších CWA.

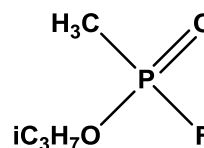
Nejpravděpodobněji by se jednalo o zneužití těchto CWA:

1. Tabun (GA)



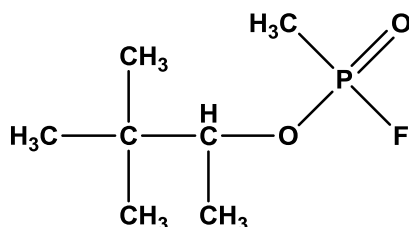
ethyl dimethylphosphoramidocyanide
Chemical Formula: $C_5H_{11}N_2O_2P$
Molecular Weight: 162,13

2. Sarin (GB)



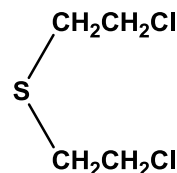
isopropyl methylphosphonofluoridate
Chemical Formula: $C_4H_{10}FO_2P$
Molecular Weight: 140,09

3. Soman (GD)



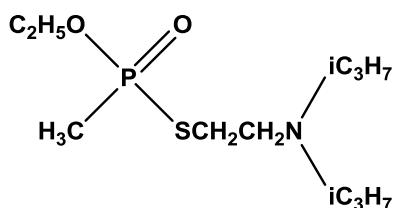
3,3-dimethylbutan-2-yl methylphosphonofluoridate
Chemical Formula: $C_7H_{16}FO_2P$
Molecular Weight: 182,17

4. Sulfidický yperit (HD)



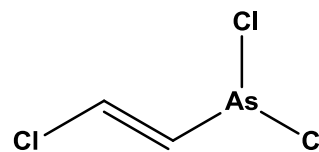
bis(2-chloroethyl)sulfane
Chemical Formula: $C_4H_8Cl_2S$
Molecular Weight: 159,08

5. Látka VX (VX)



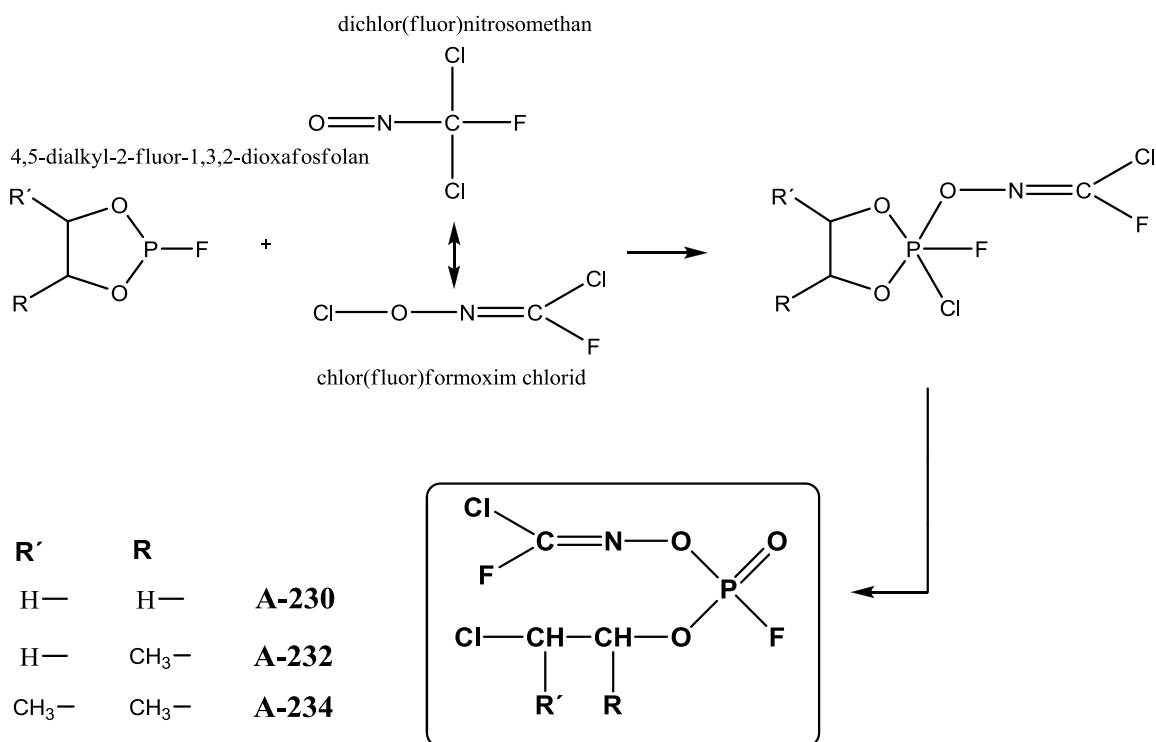
S-2-(diisopropylamino)ethyl *O*-ethyl methylphosphonothioate
Chemical Formula: $C_{11}H_{26}NO_2PS$
Molecular Weight: 267,37

6. Lewisit (L)



[(2-chlorovinyl)dichlorarsan]
Chemical Formula: $C_2H_2AsCl_3$
Molecular Weight: 207,32

7. Novičoky



O-chlorfluorkarbiminoyl-*O*-[(2-chlor-1,2-dialkyl)ethyl]fosforofluoridát

Jedná se o skupinu potenciálně binárních, nervově-paralytických bojových chemických látek, které byly vyvíjeny na území bývalého SSSR pravděpodobně v 80.–90. letech. V souvislosti s nimi se hovoří o třetí a čtvrté generaci nervově-paralytických chemických bojových látek. Tyto látky měly být vyvinuty v rámci projektu FOLIANT a pro ně nebo pro jejich prekursorů se používá označení NOVIČOK (novichok, newcomer, nováček). Vzhledem k utajení projektu jsou informace o těchto látkách kusé a analytické údaje minimální. Lze však říci, že se bude pravděpodobně jednat o silné inhibitory AChE, údajně až 10× účinnější, nežli látka VX. Obsahují ve své struktuře oximchloridy. Lze se tedy domnívat, že při současném velmi rychlém účinku těchto látek, v kombinaci s jejich oximchloridovou strukturou, nebude mít použití obidoximchloridových reaktivátorů žádný výrazný efekt [4].

Jak vyplývá z výčtu potenciálně použitelných CWA, jde o látky kapalné. Hledisko skupenství je zvláště důležité, uvažuje-li se o možnosti detekovat CWA

jednoduchými detekčními prostředky na principu obdobném detekčnímu papíru. U takových prostředků je totiž jejich účinnost závislá na možnosti styku s koncentrovanou CWA.

Kapalné látky, ať již rozprašované ve formě kapének, či jemně dispergovaného aerosolu, mohou po dopadu na detekční plochu jednoduchého prostředku reagovat díky vlastní kapalné fázi. Tato reakce může proběhnout buď na fázovém rozhraní kapalina–pevná látka, nebo v přímo v kapce CWA. Nosič navíc bývá upraven tak, aby se kapka či mikropapka aerosolu do nosiče vsákla, případně se více rozpila a tím se ještě více zvýšila plocha styku CWA s indikační chemikálií ukotvenou v nosiči [3].

U plynů a par je situace komplikovanější, neboť zde v potřebném množství nedochází ke kontaktu CWA s indikátorem její přítomnosti, což obvykle vede k nedostatečnému vyvolání barevného efektu [3].

Současné jednoduché prostředky musí zabezpečit indikační efekt při působení CWA v požadované koncentraci i za přítomnosti různých příměsí. Specifičnost bývá zabezpečena v přítomnosti rušivých látek dle tabulky 1.

Tabulka 1: Rušivé látky [3]

Název rušivé látky	Koncentrace (mg.l ⁻¹)
Fluorovodík	$3 \cdot 10^{-2}$
Chlorovodík	$2 \cdot 10^{-2}$
Dichlorethan	1
Chlor	$1 \cdot 10^{-2}$
Amoniak	$7 \cdot 10^{-3}$
Formaldehyd	$2 \cdot 10^{-2}$
Methanol	$3 \cdot 10^{-2}$
Benzin	1,5
Nafta	0,5
Oxid uhličitý	60
Oxid uhelnatý	$8 \cdot 10^{-2}$
Oxidy dusíku	$5 \cdot 10^{-3}$
Oxid siřičitý	$7 \cdot 10^{-3}$

Rychlost odezvy je interval od počátku působení CWA v zadané koncentraci na prostředek, který je připraven k činnosti, do doby signalizace prostředku na přítomnost CWA a musí činit maximálně 30 s, při teplotách pod bodem mrazu 80 s [3].

Indikační efekt jednoduchých prostředků musí být zachován při periodickém použití pro minimálně 10 stanovení v průběhu 4 hodin, až do prvního stanovení CWA. Při nepřetržitém provozu po dobu minimálně 2 hodin [3].

Jednoduché prostředky musí detekovat CWA v požadovaných citlivostech. Musí být jednoduché, nenáročné na manipulaci, včetně možnosti používání v prostředcích protichemické ochrany. Musí umožňovat uchycení na výstroji a barva těchto prostředků nesmí mít demaskující účinky.

1.3. Rozsah dané problematiky

Souhrnem požadavků na jednoduchý detekční prostředek je třeba vždy vyřešit tyto základní konstrukčně chemicko technologické:

- Detekční princip
- Vhodný nosič
- Technologie výroby

1.3.1. Volba detekčního principu

Rozhodující otázkou je volba vhodného detekčního principu. Zde je třeba vyřešit vhodnost širokého spektra barevných indikací způsobených různými možnostmi reakce CWA s indikátorem. Vznik barevný skvrn může mít totiž původ chemický, fyzikálně-chemický, nebo čistě fyzikální.

1.3.1.1. *Chemický princip*

Chemické metody, které využívají vzniku barevného efektu, můžeme rozlišovat podle podstaty reakce CWA s činidly. Ze širokého spektra vhodných barviv [52] byli do tabulky 2 vybráni zástupci rozličně barevně indikující přítomnost CWA. Význam barevných kódů je patrný z tabulky 8.

Tabulka 2: Barevné reakce 1

Název barviva	Základní barva	Barevná reakce		
		G	H	V
Khaki rybantrenové G-PES	673	772	591	591
Modř bromfenolová (ind.)	562	223	561	882
Chinalizarin	463	662	461	772
Červeň bengálská B (ind.)	442	110	772	773
Magneson I	363	662	361	992
Zeleň bromkresolová (ind.)	584	222	581	883
Sudan II	442	222	222	222
Purpur bromkresolový	383	772	381	882
Omega Chrome Red G	443	223	222	441

Bylo uvedeno [3], že HD reaguje spíše aprotně, což je bližší vlastností sulfidů, byť by se z přítomnosti dvou Cl^- skupin dalo usuzovat na kyselý charakter látky. Tento závěr je patrný i z tabulky 2, neboť HD barvivo ve většině případů jen rozpouští za zachování původního barevného odstínu. K barevné změně došlo jen u třech zkoumaných barviv. Bazický charakter VX či kyselý u látek typu G oběma dává daleko větší předpoklady pro vstup do reakcí, nežli je tomu u HD.

U chemických metod detekce můžeme zvolit následující rozdělení [3]:

1.3.1.1.1. Analytické reakce

Ty lze rozdělit na reakce skupinové a specifické. Jedná se o chemickou reakci CWA s činidlem za vzniku látky se specifickými vlastnostmi, v případě jednoduchých detektorů s charakteristickým barevným zabarvením.

1.3.1.1.2. Reakce s barevnými komplexy

Jedná se o působení CWA na barevný komplex za vzniku nového barevného komplexu nebo jeho rozpadu.

1.3.1.1.3. Působení na pH indikátory

V tomto případě se využívá kyselého či zásaditého charakteru některých CWA, které s acidobazickými indikátory poskytují barevné změny.

1.3.1.1.4. Reakce s enzymatickými činidly

Zde se využívá působení CWA na specifické enzymy s indikací vzniklých produktů pomocí acidobazických indikátorů, nebo některé složitější analytické reakce.

1.3.1.2. *Fyzikálně–chemické metody*

Tato možnost je v současné době nejrozšířenější metodou detekce CWA. Přesná definice a klasifikace těchto metod není ustálena. Obecně se jedná o metody založené na registraci interakce CWA s elektromagnetickým zářením nebo elektrickým, magnetickým, případně elektrostatickým polem. Do skupiny fyzikálně chemických metod, které se používají pro detekci a stanovení CWA v polních podmínkách, se zařazují především kolorimetrické, potenciometrické, polarografické, ionizační a různé spektrometrické metody. Nemají však pro konstrukci jednoduchého detektoru praktického využití [3].

1.3.1.3. *Fyzikální metody*

Fyzikální metody jsou metody využívající fyzikálních vlastností CWA. V analytické chemii se využívají zejména teplota tání, teplota varu, indexu lomu, rozpustnost, viskozita, hustota, atd. Fyzikální vlastnosti mají důležitou roli pro vlastní konstrukci prostředku, volbu nosiče i pro technologii výroby, jak bude uvedeno dále, neboť mohou indikační efekt zvýraznit nebo potlačit.

Pro konstrukci jednoduchého prostředku lze využít jen rozpustnosti barviv. Způsob vzniku barevné skvrny, vzniklé rozpuštěním barviva v kapce CWA, nebyl doposud dostatečně zkoumán. Lze však očekávat i určitou interakci mezi barvivem a CWA, jak je tomu např. u indikátorů či komplexů. Zástupci vhodných barviv jsou uvedeni v tabulce 3 [52].

Tabulka 3: Barevné reakce 2

Název barviva	Základní barva	Barevná reakce		
		G	H	V
Ostazinová červeň	743	741	741	741
Hněd alizarinová chromolánová SH-R	644	641	641	641
Žluť ostacetová E-L5R	662	621	621	621
Červeň ostacetová brilantní SB	773	771	771	771
Červeň ostacetová E-LG	774	771	771	771
Červeň ostacetová brilantní E-LB	774	771	771	771
Modř eriochromová NR	785	772	781	882
Safranin (Geidy)	652	651	651	651
Magneson II.	643	773	641	641
Rhodamin B ex.	773	772	772	772
Foron Blau RD-GL	882	883	884	883
Foron Marine Blau SE-3RL	852	853	884	884
Foron Braun S-3RL	661	663	664	663
Foron Dunkel Braun S-4BL	663	664	695	664
Foron Orange E-GFL	334	222	332	222
Foron Orange E-RFL	334	222	222	222
Nylosan Violet E-2R	782	773	783	774
Nylosan Dunkel Braun N-GBL	664	662	643	662

1.3.2. Technologie nánosu činidla

Při volbě detekčního principu je nezbytné též zvažovat technologické možnosti pozdější výroby. Jednak z hlediska úpravy proti meteorologickým vlivům, jednak jako možnost nanesení specifického činidla.

Současný vývoj této problematiky upřednostňuje upravování papírového nosiče [5].

1.3.2.1. *Nanášení směsí z vodného prostředí*

Na povrchové zušlechtění se používá široký sortiment přírodních a syntetických makromolekulárních sloučenin, které se dají nanášet z vodného prostředí ve formě vodných roztoků, disperzí, emulzí a latexů.

1.3.2.1.1. Disperze a emulze

Z disperzí a emulzí se nanášejí kopolymery vinylidenchloridu s vinylchloridem a akrylonitrilem, dále kopolymery vinylacetátu s vinylchloridem, estery kyseliny akrylové a maleinové, také polyvinylchlorid, polyuretany, polyakryláty, polysiloxany, polyolefiny, parafin a vosky.

1.3.2.1.2. Vodné roztoky

Z vodných roztoků je možno nanášet polyvinylalkohol, škroby, deriváty celulózy apod.

1.3.2.1.3. Latexy

Z latexů se nanáší přírodní a syntetické kaučuky, polychloropren, polybutadien, kopolymery butadienu se styrenem, vinylchloridem a methylmetakrylátem, také isokyanáty apod.

1.3.2.2. *Nanášení směsí z organických rozpouštědel*

Na zušlechťování nosiče roztoky z organických rozpouštědel je možno použít opět širokou škálu přírodních a syntetických polymerních surovin. V praxi se však používají jen výjimečně a to zejména vinylové polymery, kopolymery vinylchloridu s vinylidenchloridem, vinylchlorid s akrylonitrilem, silikony, kaučuky a deriváty celulózy.

1.3.2.3. *Nanášení směsí na bázi vosků*

Zušlechťování nosičů pomocí voskových směsí a výše modifikovaných voskových směsí, tzv. hot-meltů, je velmi rozšířené. Základní látkou používanou pro tento způsob úpravy je parafin. Pro nízkomodifikované voskové směsi je obsah modifikačních přísad do 10 %. Základem hot-meltových směsí jsou parafiny, které jsou modifikované nejčastěji mikrovosky, polyethyleny, isobutylenem, kopolymery ethylenu s vinylacetátem, amidy mastných kyselin apod. Výhodou hot-meltových směsí je, že vhodnou volbou koncentrace a druhu modifikačních přísad je možné dopředu určit vlastnosti zušlechtěného materiálu.

1.3.2.4. *Impregnace*

Zušlechťování nosičů impregnací zlepšuje bariérové vlastnosti, jako je nepropustnost pro vodu, tuky, oleje, vodní páru, plyny apod. Při technologickém procesu impregnace se totiž kapilární otvory vláken nosiče a prostory mezi vlákny zaplní impregnační látkou, čímž se nosič stává homogennějším. V některých případech se využívá schopnosti celulózy tvořit vodíkové můstky s reaktivními skupinami impregnační látky. Kromě nízkomolekulárních parafinů a disperzních polymerů se pro speciální účely používají k impregnaci také vodné nebo organické roztoky anorganických a organických látek.

1.3.2.5. *Vrstvené kombinované nosiče*

Kombinované nosiče se vyrábějí ze dvou vrstev materiálů. Druhá vrstva bývá nejčastěji tvořena papírem, plasty či hliníkem. Kombinace materiálů se využívá především pro zlepšení mechanických vlastností.

1.4. Přehled některých jednoduchých detekčních prostředků

1.4.1. Detekční prášky

Literatura uvádí např. tyto čtyři detekční prášky

1.4.1.1. *Indikační prášky IP-1 a IP-2 [6]*

Při detekci se postupuje tak, že se kontaminovaný povrch posype tenkou vrstvou prášku, který je umístěn v sypacím zařízení. Pozorují se barevné změny prášku a srovnávají se s údaji v tabulce 4.

Tabulka 4: Barevná změna IP-1 a IP-2

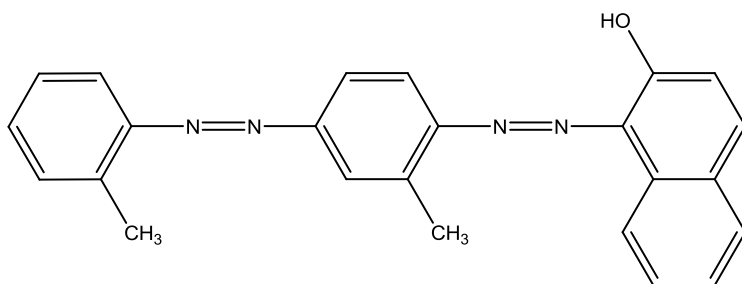
Název prášku a jeho původní zbarvení	Barevná změna prášků				
	<i>GA</i>	<i>H</i>	<i>L</i>	<i>HN</i>	<i>HL</i>
IP-1 žlutohnědý	tmavě oranžová	cihlově červená	modrá	červená	fialová
IP-2 světle růžový	oranžová	červenohnědá	světle fialová	oranžová	světle fialová

Barevná změna při detekci neprobíhá hned. Při čerstvé kontaminaci probíhá během 0,5–2 minut, při staré 10–15 minut.

1.4.1.1.1. Složení IP-1 a IP-2

Základní složkou průkazníkůvých prášků je obvykle jemný křemenný písek nebo jiný vhodný křemičitan. Písek se smísí s vhodným nepolárním barvivem v množství 0,1–1 %.

IP-1 obsahuje barvivo sudanového typu

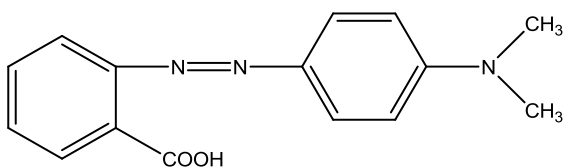


1-((2-methyl-4-(*o*-tolyldiazenyl)phenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol

Chemical Formula: $C_{24}H_{20}N_4O$

Molecular Weight: 380,44

a IP-2 methylovou červeně



2-((4-(dimethylamino)phenyl)diazenyl)benzoic acid

Chemical Formula: $C_{15}H_{15}N_3O_2$

Molecular Weight: 269,30

Fungování indikace přítomnosti CWA závisí na tom, zda se barvivo obsažené v prášku při styku s CWA v ní rozpustí, přičemž tak vznikne zbarvení, které přísluší danému barvivu v rozpuštěném stavu. Detekce těmito prášky není specifická. Stejný jev nastane účinkem organických rozpouštědel, mazacích olejů apod.

Zbarvení obou prášků působením kapalného lewisitu je intenzivnější, nežli tomu je při působení jiných CWA, což lze vysvětlit současným průběhem vedlejších procesů, např. tvorbou příslušné soli barviva.

Lze nalézt i jiné nespecifické detekční prášky k určení kontaminace CWA bez jejího bližšího rozlišení. Práškový nosič je tak opět smíchán s barvivem nerozpustným ve vodě, ale dobře rozpustným v daných CWA, a to v takovém poměru, kdy ještě nedochází k výraznému zbarvení prášku, aby byla následná barevná indikace při detekci co možná nejvíce zřetelná [7].

Specifické detekční prášky jsou pak určeny k detekci a stanovení určitého typu CWA. Práškový nosič se smísí s indikátorem, který ve styku s danou CWA reaguje za vzniku zbarvení. K rozlišení typu CWA se využívá zároveň pH indikačních schopností daného barviva a lze tak rozlišit kysel reaktivující CWA od bazických. Obdobného principu je využíváno i u detekčních prostředků, kde je nosičem papír či textilie.

1.4.2. Detekční křídý

Známé jsou např. detekční křídý M7, M7A-1 a M8, vyvinuté v USA [3].

1.4.2.1. *Průkazníkové křídý M7 a M7A-1*

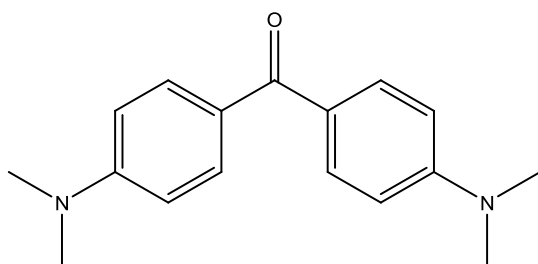
Jsou určeny k indikaci kapalných CWA zpuchýřujících a CWA nervově-paralytických. Křídý jsou růžové a jejich zbarvení se mění v přítomnosti HD na modré, v přítomnosti látek typu G na žluté [3].

1.4.2.2. *Detekční křída M8*

Je určena ke zjišťování HN. Indikace probíhá tak, že se původní modré zbarvení křídý rychle změní na červené [3].

1.4.2.3. *Detekční křída M7*

Obsahuje jako reakční složku tzv. Michlerův keton:



bis(p-dimethylamino phenyl)keton

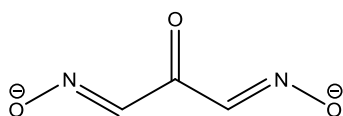
Chemical Formula: $C_{17}H_{20}N_2O$

Molecular Weight: 268,35

Růžové zbarvení křídý se účinkem HD mění na modré, účinkem L na zelenomodré a s vyššími koncentracemi CG na purpurově červené [4].

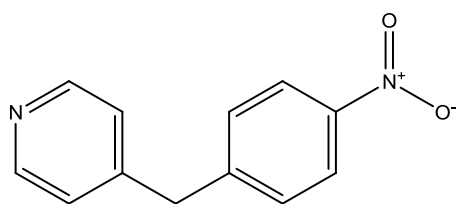
1.4.2.4. Detekční křída k indikaci organofosfátů

Obsahuje jako reakční složku soli diisonitrosoacetonu [3].



1.4.2.5. Detekční křída k indikaci CG

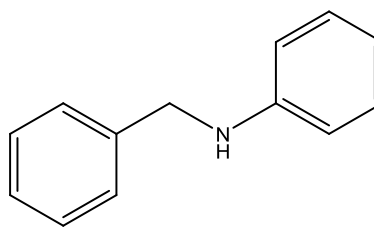
Obsahuje jako reakční složky 4-(p-nitrobenzyl)pyridin, N-fenylbenzylamin a uhličitan sodný. Ve styku s CWA dochází během 1 minuty k barevné změně křídý do červené [3].



4-(p-nitrobenzyl)pyridin

Chemical Formula: $C_{12}H_{10}N_2O_2$

Molecular Weight: 214,22



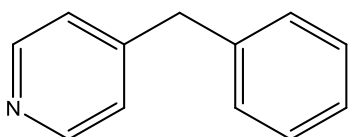
N-phenylbenzylamin

Chemical Formula: $C_{13}H_{13}N$

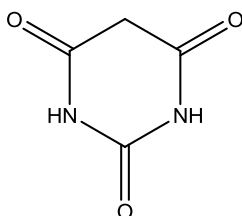
Molecular Weight: 183,25

1.4.2.6. Detekční křída na indikaci CK

Obsahuje jako reakční složku 4-benzylpyridin a barbiturovou kyselinu. Barevná změna nastává v přítomnosti par chlorkyanu během 1 minuty do červenomodré [3].



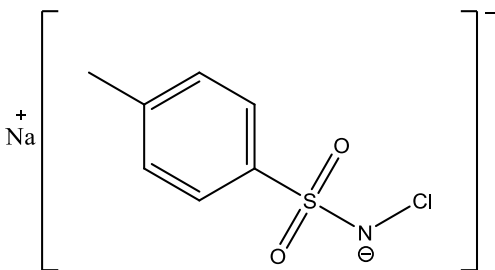
4-benzylpyridin
Chemical Formula: $C_{12}H_{11}N$
Molecular Weight: 169,22



barbituric acid
Chemical Formula: $C_4H_4N_2O_3$
Molecular Weight: 128,09

1.4.2.7. Detekční křída na indikaci AC

Obsahuje jako reakční složku pouze chloramin T. Užívá se jako doplňková k detekční křídě pro CK. Detekce probíhá tak, že se čáry obou kříd překříží. V přítomnosti AC pak dochází k barevné změně v místě překrytí do červenomodré. Doba reakce je 1–5 minut [3].



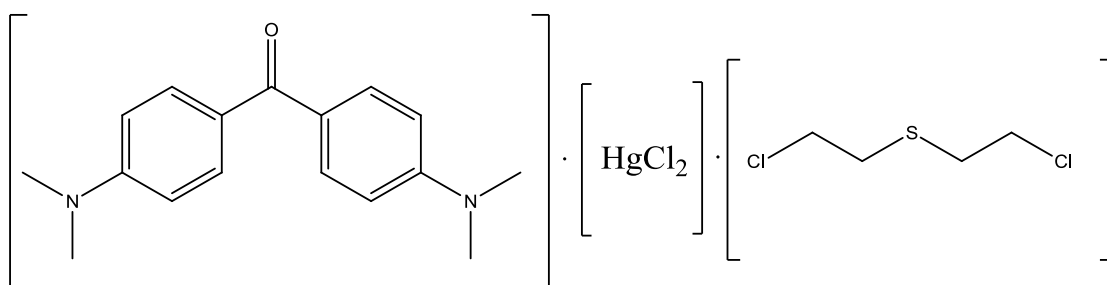
chloramin T
Chemical Formula: $C_7H_7ClNNaO_2S$
Molecular Weight: 227,64

1.4.3. Detekční papíry

Detekční papíry jsou nejpočetnější skupinou jednoduchých prostředků, což vyplývá z výhod uvedených dříve. Ačkoli většina z nich není již v armádě ČR zavedena, jsou zmíněny právě pro princip jejich funkce, který bude přenesen na textilní nosič v rámci této diplomové práce.

1.4.3.1. Detekční papír KU-1

Je určen k detekci HD. Při kontaktu s CWA vznikne tmavě červená skvrna a vytvoří se barevný komplex předpokládaného složení:

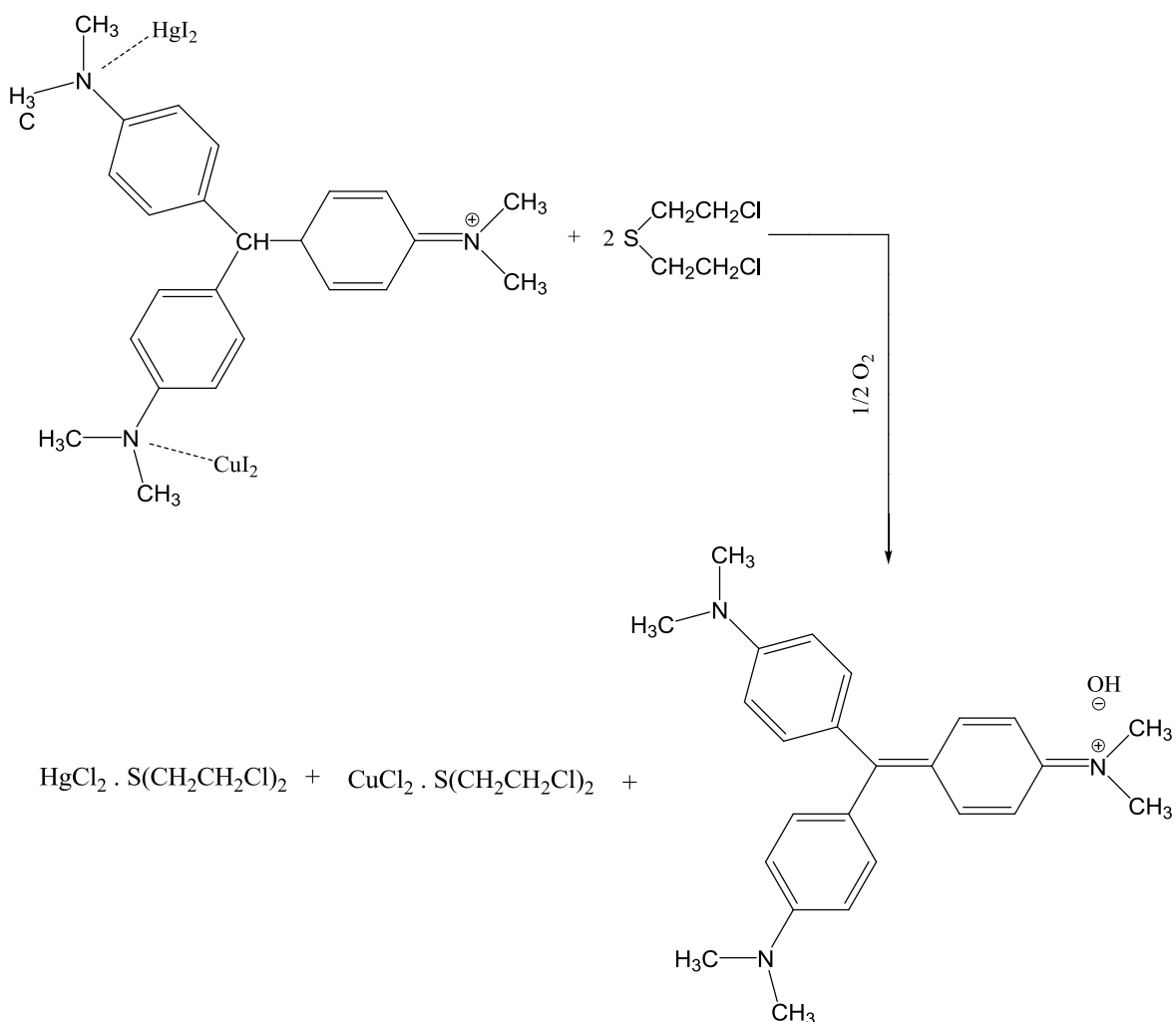


Papír umožňuje rozlišit HD od ostatních látek, neboť pouze s ním dává červené zbarvení okamžitě. Zčervenání papíru působením kapalného HN vzniká až po 5–7 minutách.

Příprava tohoto papíru se provádí tak, že se smíchá nasycený roztok Michlerova ketonu ve směsi ethanol-benzen (1:1) s nasyceným roztokem HgCl_2 v poměru 1:1. Proužky filtračního papíru se impregnují směsí roztoků a vysuší se na čistém vzduchu bez přístupu slunečního světla. Při sušení se na některých místech papíru objevují červenohnědé skvrny. Impregnace papíru se takto provádí 4–5×, dokud se nedosáhne jejich stejnoměrně žlutého vybarvení a dokud se neodstraní vznik červenohnědých skvrn na žlutém podkladě. Krystaly, vyloučené na papíru se neodstraňují [3].

1.4.3.2. Detekční papír K-7a

Je určen k detekci HD a L. Po nakápnutí L vznikne zelená skvrna, kdežto HD vytváří tmavofialové skvrny. Krystalová violet tvoří s halogenidy rtuti a mědi slabě zbarvený fialový komplex, který se za přítomnosti HD a vzdušného kyslíku rozkládá, čímž vznikne původní zbarvení krystalové violeti. Předpokládaný chemismus reakce je následně schematicky znázorněn [4].

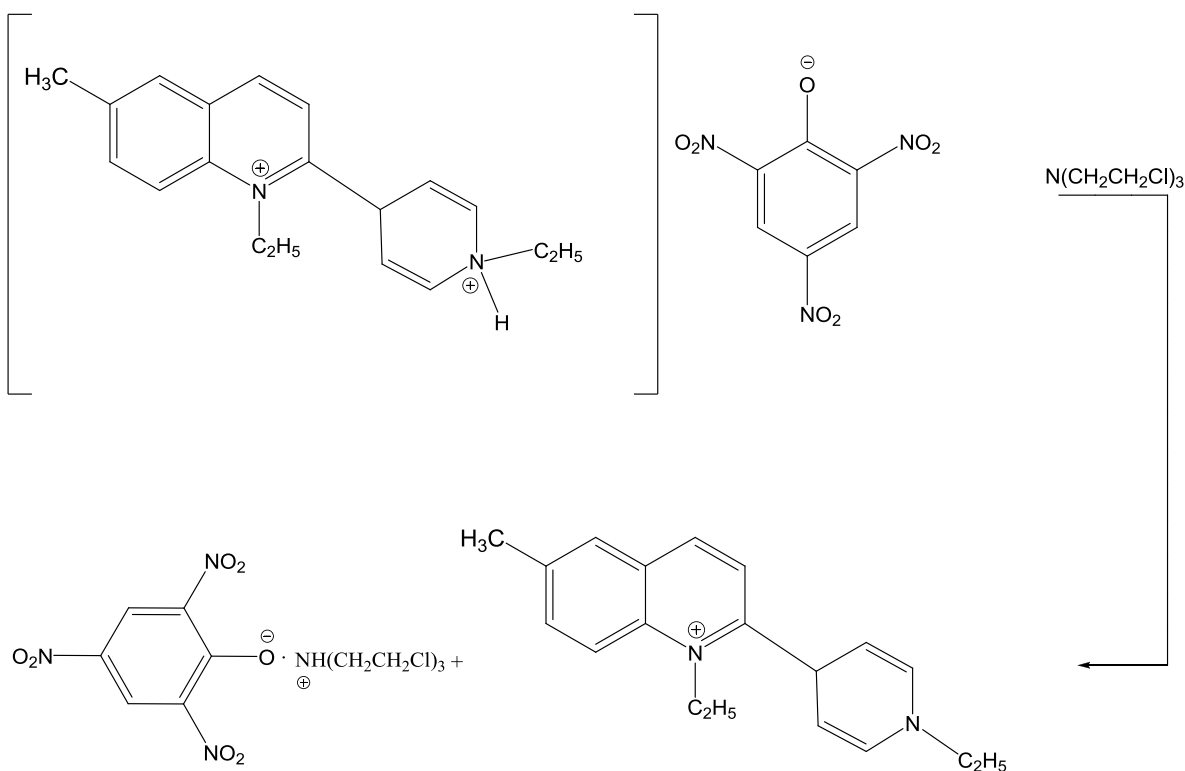


Tvorba zeleného zbarvení papíru při působení L není dostatečně objasněna. Zelené zbarvení papíru však umožňuje rozpoznat L vedle ostatních CWA [3].

Účinkem minerálních kyselin se barví papír K-7a žlutě. Účinkem organických rozpouštědel se sice objeví na světle fialovém papíru tmavofialová skvrna, která ale po odpaření rozpouštědla zmizí. Při působení CWA je barevná skvrna stálá [3].

1.4.3.3. Detekční papír č. 570

Je určen k detekci HN a GA. Papír reaguje i na látku VX [8]. Při působení těchto CWA se papír zabarvuje červeně. Barvivo na bázi pinaverdolu má zásaditý charakter a s kyselinou pikrovou tvoří žlutě zbarvený pikrát. Působením HN na papír se původní barvivo regeneruje za tvorby pikrátu tris(chlorethyl)amonia [3].



Papír dává prakticky jediné zbarvení, a to jak účinkem HN, tak účinkem GA. Ten však na rozdíl od HN může být zjištěn detekčním papírem č. 1.

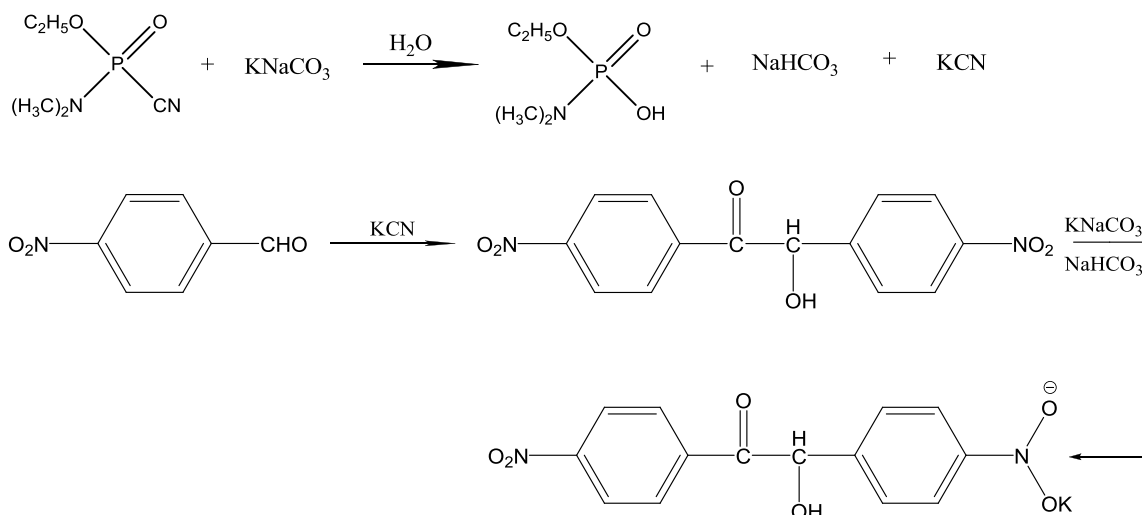
Detekční papír č. 570 se připravuje dvojnásobnou impregnací laboratorního filtračního papíru lihovým roztokem pinaverdolu o koncentraci 3,33 g·l⁻¹. Po každé

impregnaci se papíry suší po dobu 1 hodiny. Třetí impregnace se provádí roztokem kyseliny pikrové o koncentraci $70 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Průkazníkové papírky jsou pak sytě žlutě zbarvené a uchovávají se v hnědé láhvi se zabroušenou zátkou [3].

1.4.3.4. Detekční papír č. 1

Je určen k detekci GA. Po nakápnutí této CWA, nebo jiné látky odštěpující kyanidovou skupinu se objeví na papíru krvavě červená skvrna.

Chemismus reakce je založen na důkazu kyanidu draselného, vzniklého hydrolyzou GA způsobenou přítomností uhličitanu draselného-sodného. Vzniklý kyanid draselný pak umožní kondenzaci dvou molekul *p*-nitrobenzaldehydu na 4,4'-dinitrobenzoin. Výsledné červené zbarvení pak způsobuje sůl dinitrobenzoinu [3].



Tento detekční papír se připravuje tak, že se v 10 ml H_2O rozpustí 1,5 g KNaCO_3 . Získaným roztokem se dvakrát impregnují proužky filtračního papíru. Papír se suší na čistém vzduchu. Před upotřebením se tento druh papíru impregnuje 1% alkoholickým roztokem *p*-nitrobenzaldehydu a vysuší se na

vzduchu. Suché papíry jsou bezbarvé. Takto připravené papíry se smí skladovat nejvíce 1–2 dny před použitím [3].

1.4.3.5. *Detekční papír PP-1*

Určen k detekci VX. Tento průkazníkový papír je řešen na základě dvou rozdílných indikátorů pH. Z řady indikátorů je použita bromkresolová zeleň pro svou velmi dobrou rozpustnost v látce VX, s níž poskytuje modré zbarvení. Pro stanovení zásaditých látek jiného charakteru, např. roztoků alkálií, obsahuje páska společnou impregnací nanesený druhý indikátor o-kresolftalein, který je v látce VX nerozpustný a nedává s ní zbarvení. Touto kombinací je technicky dosaženo rozdílného (fialového) zbarvení s rušivými látkami alkalické povahy, oproti jasně modrému zbarvení s látkou VX. Bližší studium chemismu reakce nebylo autory zkoumáno [9].

Pro účely polního použití má tento papír hydrofobní úpravu silikonovým olejem Lukoil, ve kterém se látka VX rozpouští, což výhodně zvětšuje plochu skvrn při kontaminaci papíru a zvyšuje životnost papíru při používání ve vlhkém prostředí. Papír je dále impregnován kyselinou salicylovou, která zde má funkci pufru a zabráňuje zbarvování papíru přítomností nízkých koncentrací látek alkalického charakteru v ovzduší [3].

1.4.3.6. *Detekční papír PP-3*

Průkazníkový papír PP-3 (CALID-3, ABC-M8VGH) slouží k jednoduché a rychlé detekci kapalných CWA jako je yperit, látky typu G a látky typu V. Tyto látky mohou být zjištěny jako padající kapalně částice aerosolového oblaku nebo jako kapičky či postřik kapalně látky na povrchu předmětů, techniky a materiálu.

Prostředek PP-3 je konstrukčně samolepící papírový štítek, který obsahuje v papírové hmotě směs organických barviv, která se při expozici poměrně

selektivně rozpouštějí v uvedených kapalných BCHL a poskytují charakteristická zbarvení. K detekci yperitu je určeno barvivo Dye Red E, k detekci látek typu V barvivo Dye Green EDA a k detekci látek typu G barvivo Disperse Yellow 23. Zbarvení se objeví prakticky okamžitě, nejpozději však do 30 sekund, a to v přítomnosti yperitu a lewisitu červené, v přítomnosti látek typu G žluté a v přítomnosti látek typu V i GP zelené.

Průkazníkový papír PP-3 obsahuje blok dvanácti samolepících štítků, pokyny k použití a barevný srovnávací etalon. Celý blok má rozměry 100×65×4 mm a hmotnost 22 g. Pracovní teplota prostředí je v rozsahu -40 až +60 °C. Průkazníkový papír PP-3 je součástí soupravy chemického průkazníku CHP-71 a analytické soupravy ORI-217 [4].

1.5. Přehled některých detekčních principů

Jak již bylo uvedeno v rámci kapitoly 1.3. , poskytuje chemická detekce s kolorimetrickým vyhodnocováním široké spektrum možností pro volbu nejvhodnějšího detekčního systému. Při hlubším studiu dané problematiky lze rámcově rozdělit současné metody detekce dle principu reakce následovně:

- Analytická reakce s barevným efektem
- Využití barevných komplexů
- Využití indikátorů
- Enzymatické reakce

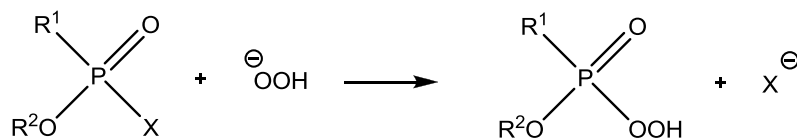
1.5.1. Analytické reakce s barevným efektem

Tato skupina reakcí je částí analytických reakcí využívaných v analytické chemii k důkazu nebo stanovení látky nebo látek s určitou funkční skupinou. Podle toho lze dále tyto reakce dělit na skupinové nebo specifické [3].

Výběr vhodných reakcí pro detekci je podmíněn strukturou sloučeniny a její afinitou k reakčním změnám. U GB a GD je výraznou funkční skupinou fluor vázaný na centrální atom fosforu. U látek VX a R33 lze využít reakcí terciárního dusíku v dialkylaminové skupině. Současně lze využít toho, že jsou tyto CWA estery a vykazují příslušné skupinové reakce. Výběr reakcí na HD je co do rozsahu omezen [3].

1.5.1.1. *Aminoperoxidová reakce (Schönemannova reakce)*

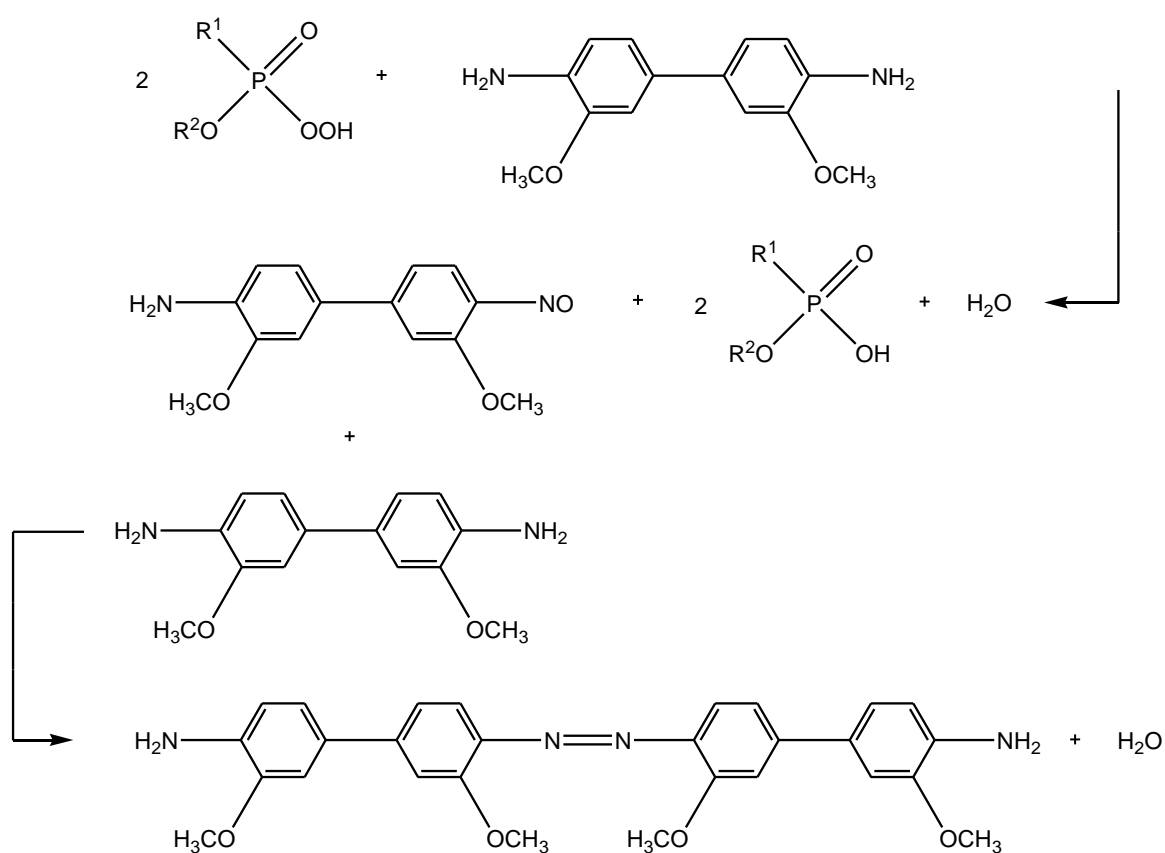
Tato skupinová reakce na acylhalogenidy, po potvrzení přítomnosti inhibitoru acetylcholinesterasy je používána jako citlivá a selektivní reakce na látky typu G. Podmínkou zdárného průběhu reakce je vyšší rychlost nukleofilní substituční reakce organofosfátu s hydrogenperoxidovými ionty než s hydroxidovými ionty. Z téhož důvodu se tato hydrogenperoxidová reakce provádí ve velmi blízké alkalické oblasti pH 7–8. Reakce s hydroxidovými ionty je reakce konkurenční, snižující citlivost nebo přímo znemožňující provedení reakce [4].



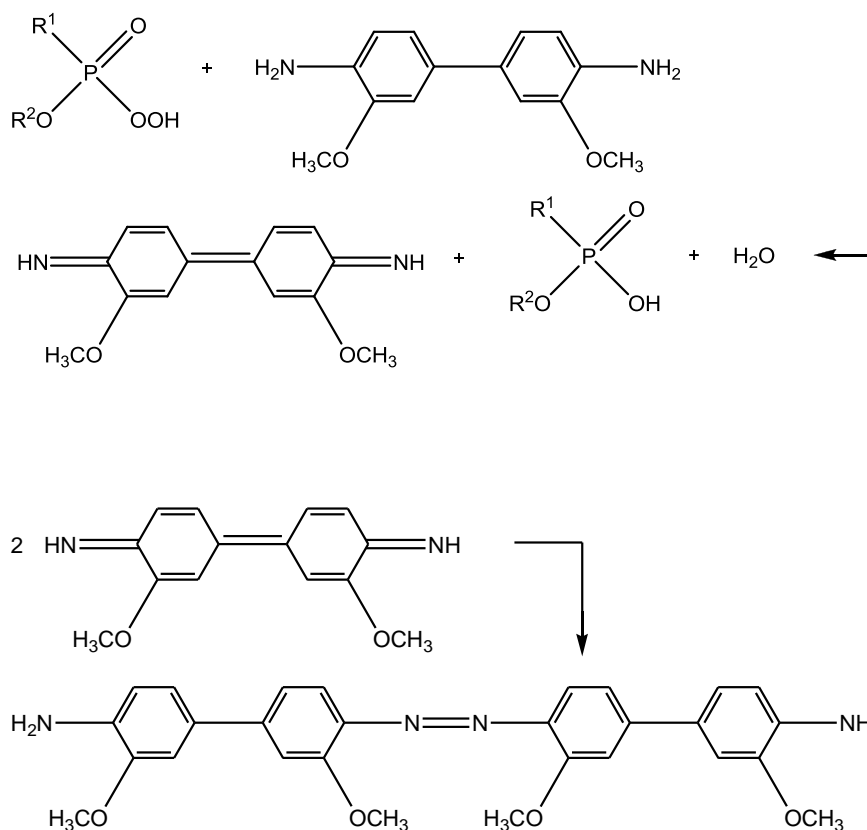
Vznikající peroxokyselina je velmi silné oxidační činidlo a převádí redukované leukoformy redoxních indikátorů na barevné oxidované formy [4].



Obvykle se využívají indikátory odvozené od benzidinu, jako je *o*-dianisidin a *o*-tolidin, ale popsány v odborné literatuře jsou i trifenylmethanová barviva.



Reakce vede v případě benzidinu ke žlutozelenému produktu. S *o*-tolidinem k žlutooranžovému a s *o*-dianisidinem k červenému zbarvení. Průběh Schönemannovy reakce je popsán různě, počínaje intermediáty typu iminomezochinonů až po nitrosoderiváty kondenzující s výchozí redukovanou sloučeninou na azobarvivo [4].



Modifikací této reakce je celá řada. Pro využití ke konstrukci jednoduchého prostředku není však tato reakce vhodná a nejsou známy příklady takovýchto řešení. Využití brání nízká stálost použitých chemikálií a to zejména peroxosloučenin [4].

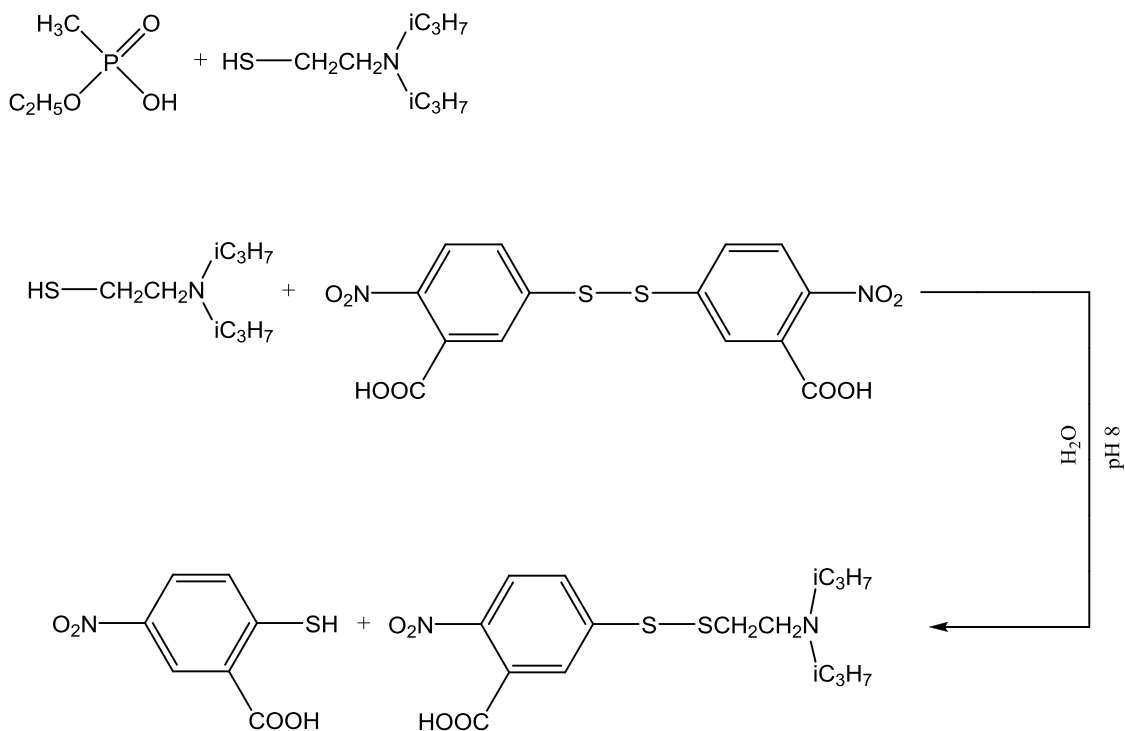
1.5.1.2. Reakce s hydroxamovými kyselinami

Reakce je založena na působení benzhydroxamového aniontu na acylhalogenidy v alkalickém prostředí za vzniku anilinu, který v kyselém prostředí dává s *p*-dimethylaminobenzaldehydem azomethynové barvivo intenzivně žlutého zbarvení. Protože se jedná o skupinovou reakci acylhalogenidů, reagují obdobně soman, difosgen, fosgen, brombenzylkyanid.

Složitost reakčního schématu této reakce ji rovněž neumožňuje použít a v této podobě realizovat v provedení vhodném pro jednoduchý detekční prostředek [3].

1.5.1.3. Reakce na thiolovou skupinu

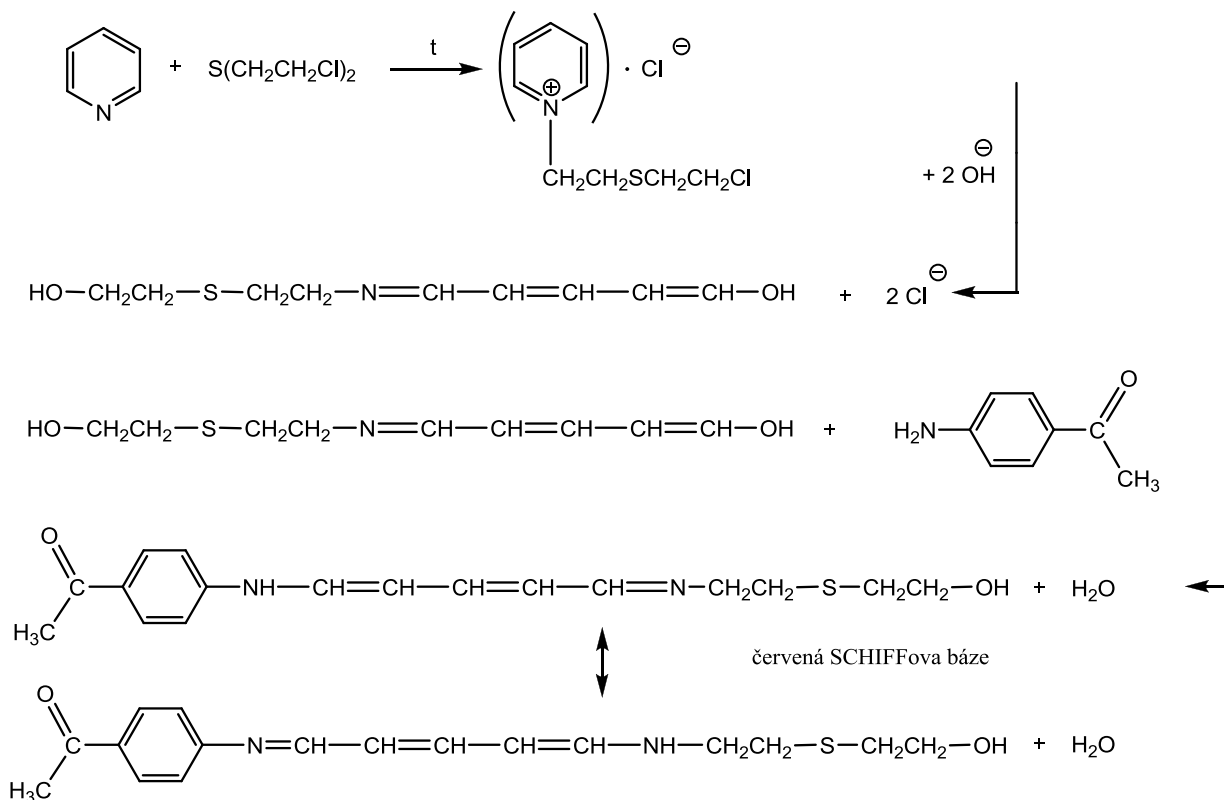
Důkaz i stanovení látky VX je nejčastěji založen na jejím rozštěpení na diisopropylaminoethanthiol. Tento rozklad je možno provést kyanidem sodným [10], hydridem borito-sodným [11] či vodíkem ve stavu zrodu [12].



1.5.1.4. Pyridinová reakce

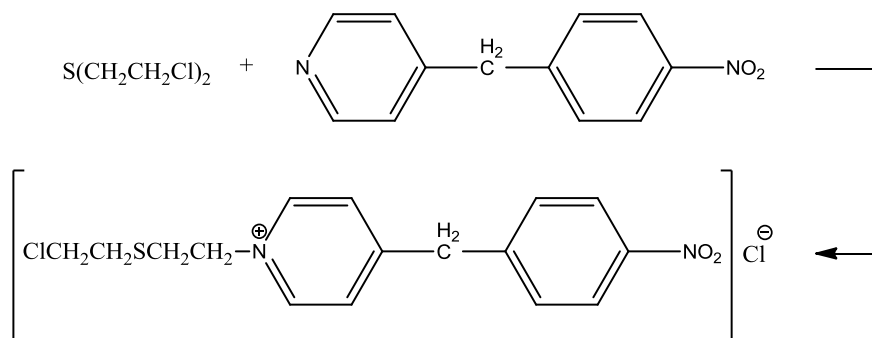
Jedná se o skupinovou reakci na alkylhalogenidy pro vyčlenění skupiny látek CK, HD, HN, CG, DP, CN. Předpokládá se, že HD s pyridinem reaguje za vzniku růžového až malinového produktu [3]. Tato reakce je založena na von

Braunově štěpení pyridinu přesmykem na polymethynové Schiffovy báze. V případě alkylhalogenidů však vyžaduje ohřev na vyšší teplotu a alkalické prostředí. Následnou reakcí s *p*-aminoacetofenonem vzniká již zmíněné malinově červené zbarvení [4].

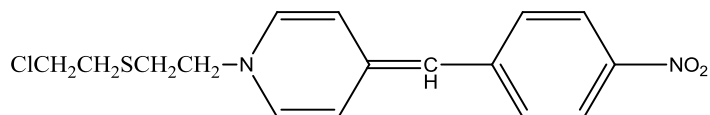


Tato reakce se dále používá na detekci CK, který s pyridinem za přítomnosti aromatického aminu tvoří barvivo polymethynového typu.

Pro detekci HD bylo taky použito 4-(*p*-nitrobenzyl)pyridinu.

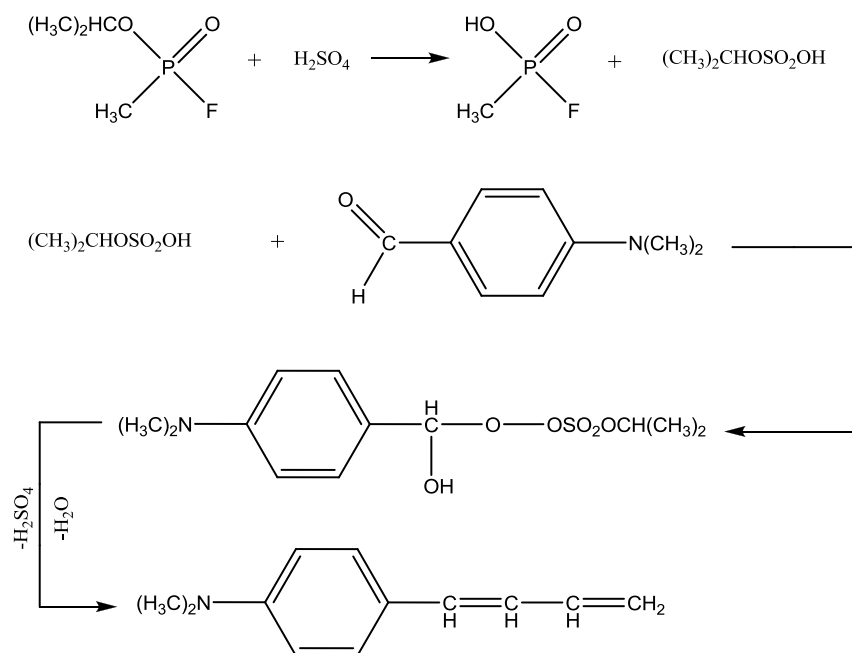


Vzniklá kvartérní sůl odštěpuje chlorovodík v přítomnosti organické zásady, např. triethylaminu, za vzniku červeného až fialového produktu [3].



1.5.1.5. Reakce na alkoxylovou skupinu

Jedná se důkaz isopropylové skupiny. Sarin se koncentrovanou kyselinou sírovou rozkládá a za přítomnosti *p*-dimethylaminobenzaldehydu vzniká 1-(*p*-dimethylaminofenyl)buta-1,3-dien, který je červenohnědý [4].



Dehydrogenace a dehydratace probíhá v koncentrované kyselině sírové. Z tohoto důvodu není reakce proveditelná v jednoduchém detekčním prostředku.

1.5.2. Využití barevných komplexů [3]

Komplexy jsou sloučeniny vznikající při komplexotvorných reakcích, kdy se centrální ion slučuje s ligandy. Centrální ion se chová jako Lewisova kyselina a ligand jako Lewisova báze, což je dáno skutečností, že elektronový pár vytvářející vazbu mezi centrálním iontem a ligandem, sebou přináší ligand.

Pro kolorimetrii mají komplexní sloučeniny velký význam, neboť jsou mnohé z nich výrazně zabarvené.

Na stabilitu komplexů mají vliv vlastnosti centrálního iontu, vlastnosti ligandu a prostředí, ve kterém komplex vzniknul.

Centrálním iontem je kovový ion, jehož elektronový obal je schopen přijímat elektrony. Jejich schopnost tvořit komplexní sloučeniny je dána jejich elektronovou konfigurací.

Ligandem jsou v komplexních sloučeninách anionty nebo neutrální molekuly, které mají dipolární charakter a mají alespoň jeden volný elektronový pár. Bývají to zpravidla O, N a S, nebo také P, As, Se, Cr. Schopnost ligandů tvořit komplexy nelze posuzovat odděleně od schopností centrálních iontů.

Již zmíněná stabilita komplexních sloučenin v prostředí jejich vzniku je dána především iontovou silou rozpouštědla, ve kterém komplex vzniká. Iontová síla rozpouštědla totiž působí na aktivitu reagujících součástí.

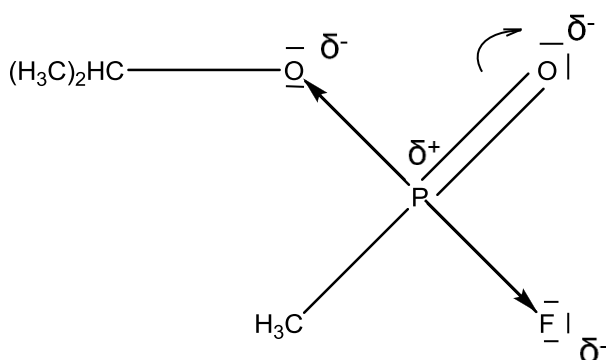
Využití vlastností komplexů pro indikaci CWA v jednoduchém detekčním prostředku lze následovně:

- CWA vystupuje jako ligand a vytváří s vhodným kationtem barevný komplex
- CWA působí na předem připravený komplex a vytěsňuje ligand, který způsobí barevnou změnu
- CWA způsobí takovou změnu prostředí, která má za následek zánik komplexu nebo rozpad předem připraveného komplexu

1.5.2.1. Vliv substituentů v molekule CWA

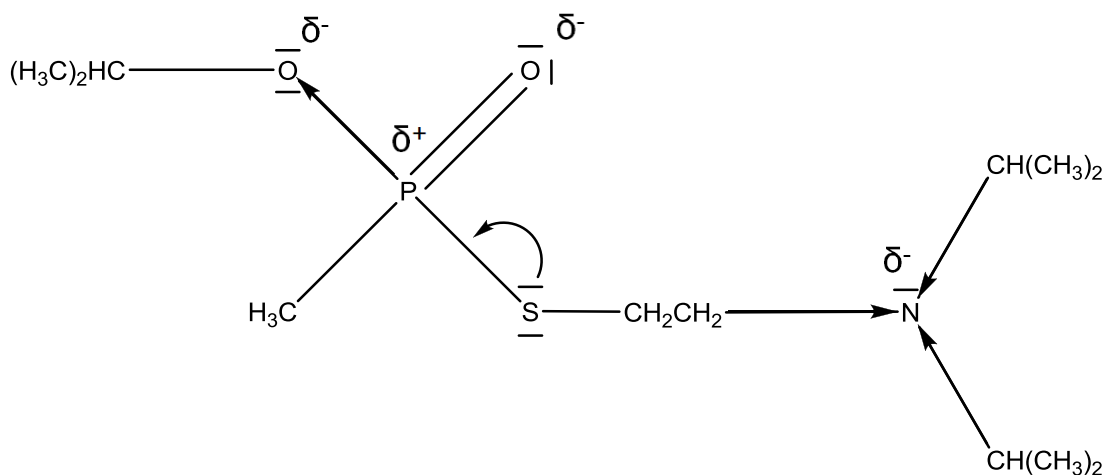
Při tvorbě komplexů s CWA budou tyto vystupovat jako ligandy a je proto důležité znát vliv substituentů v molekulách jednotlivých CWA na rozložení valenčních elektronů a určit donorový atom s volným elektronovým párem.

1.5.2.1.1. GB



Na strukturním vzorci je vyznačen indukční a mezomerní efekt substituentů. Donorovým atomem je fosforylový kyslík na vazbě P=O. Volný elektronový pár může v závislosti na podmínkách poskytnout i atom fluoru, který je zároveň nejvíce elektronegativním prvkem molekuly s největší hustotou elektronů. Podle podmínek má tendence odštěpit se jako anion.

1.5.2.1.2. Látka VX

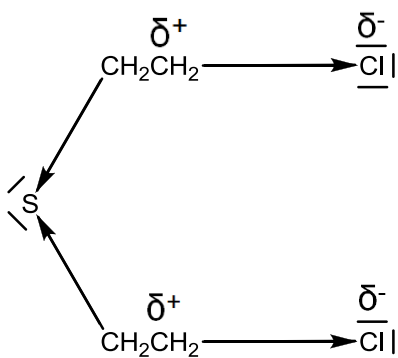


V molekule látky VX jsou přítomny donorové atomy kyslíku, dusíku a síry, které se svými volnými elektronovými páry mohou podílet na komplexotvorné činnosti. Atom dusíku je ale částečně stíněn dvěma isopropyllovými skupinami. Síra se podílí mezomerním efektem volných elektronových párů na hustotě elektronů v okolí vazby P–S.

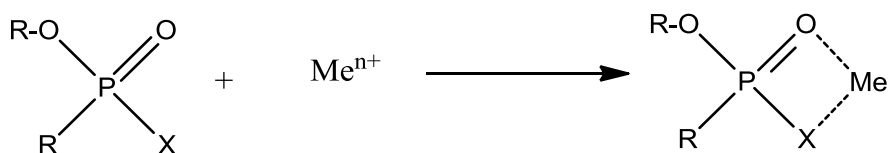
1.5.2.1.3. HD

U HD je nejpolárnější vazbou C–Cl. Pro chlor, jakožto silný elektronegativní substituent, platí totéž co o atomu fluoru u GB. V prostředí polárního rozpouštědla dojde navíc k prohloubení záporného indukčního efektu a následně k odštěpení iontu Cl^- . Kladný náboj se pak z uhlíku přesune na valenční elektronový pár síry.

V molekule HD je donorovým atomem S s dvěma volnými elektronovými páry, které se společně s elektronovými páry Cl mohou zúčastnit komplexotvorné činnosti.



Lze tedy konstatovat, že všechny tři zmiňované látky mají teoretické předpoklady stát se ligandy [13]. Byly zkoumány komplexotvorné reakce organofosfátů s kationty Pd^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} a Mn^{2+} . Tvorba komplexů s organofosfáty probíhá podle obecného schématu:



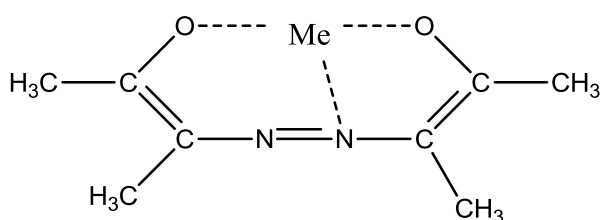
1.5.2.2. Metalochromní indikátory

Lze také kromě přímých reakcí CWA s kationty kovů využít působení CWA na komplex kationtu kovu s komplexotvornými činidly. Působením CWA tak může dojít k rozložení komplexu provázenému změnou barvy.

Metalochromních indikátorů je celá řada a jejich funkce je založena na barevných změnách, které mohou být využity pro jednoduchý detektor. Lze je podle chemického složení dělit.

1.5.2.2.1. Azobarviva

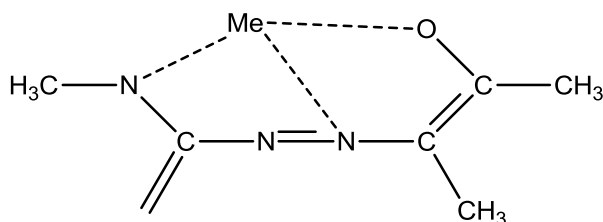
Skupina indikátorů, která je v nejjednodušší formě tvořena dvěma aromatickými jádry navzájem spojenými azoskupinou. Nejčastější seskupení tvoří komplexy typu



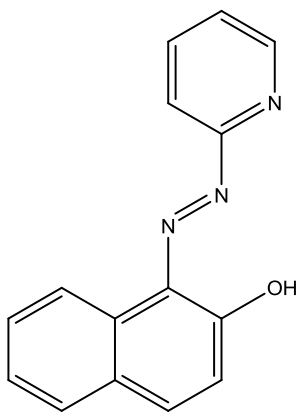
V oblasti chemie CWA jsou nejpoužívanějšími indikátory této skupiny např. eriochromová čerň T, canon a calmagit.

1.5.2.2.2. Pyridinové deriváty s azoskupinou

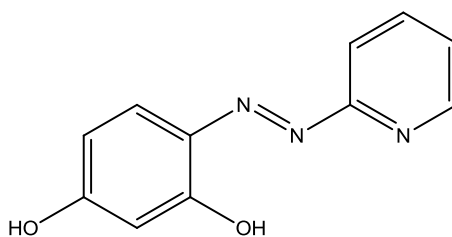
Molekula těchto indikátorů je tvořena pyridinovým jádrem, majícím v sousedství azoskupinu a ve druhém, aromatickém jádře fenolickou skupinu v poloze *ortho* k azoskupině. Tyto indikátory vytváří komplexy typu:



V praxi se často používají indikátory 1-(2-pyridylazo)-2-naftol a 4-(2-pyridylazo)resorcinol.



1-(2pyridylazo)-2-naphthol
Chemical Formula: $C_{15}H_{11}N_3O$
Molecular Weight: 249,27



4-(2-pyridylazo)resorcinol
Chemical Formula: $C_{11}H_9N_3O_2$
Molecular Weight: 215,21

1.5.2.2.3. Trifenylmethanová barviva

Nejrozšířenější metalochromní indikátory jsou odvozené od acidobazických indikátorů maleinové a sulfoftaleinové řady zavedením další skupiny do polohy

ortho k fenolickému kyslíku. Tato zavedená skupina musí mít schopnost koordinace s kationtem za současného vytváření pětičlenných a šestičlenných kruhů. Dle funkční skupiny lze rozdělit tuto skupinu indikátorů na:

- Fenolické látky (pyrokatechinová violet, pyrogalolová červeň, brompyrogalolová červeň)
- Indikátory se dvěma aminomethyldikarboxymethylovými skupinami (kresolftalexon, fenolftlexon, xilenová oranž, methylthymolová modř)
- Indikátory obsahující dvě karboxymethylaminomethylové skupiny (glycynthymolová modř, glycinkresolová červeň)

V praxi se využívají i další známé indikátory různých struktur, jako např. murexid, alizarinkomplexon, naftolová violet a glycinnaftolová violet [3].

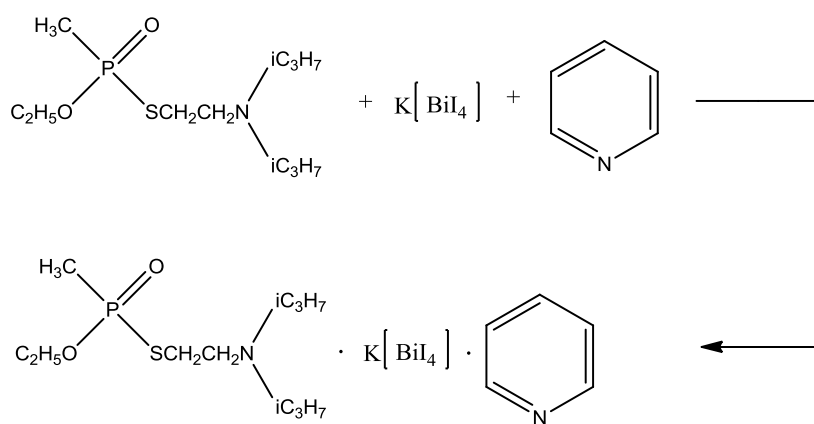
Komplexy jsou využívány běžně pro konstrukci detekčních papírů, např. pro reakci organofosfátů s 4-(*p*-nitobenzyl)pyridinem [14]. Zavedení látky VX vedlo ke zkoumání jejich komplexotvorných reakcí, např. použití 1,3,5-trinitrobenzenu k detekci látky VX za vzniku intenzivního červeného zabarvení [15].

1.5.2.3. *Praktické využití některých reakcí*

V současné praxi se využívá několik následujících reakcí založených na tvorbě komplexu nebo na rozrušení připravovaného komplexu.

1.5.2.3.1. Reakce na terciární amin

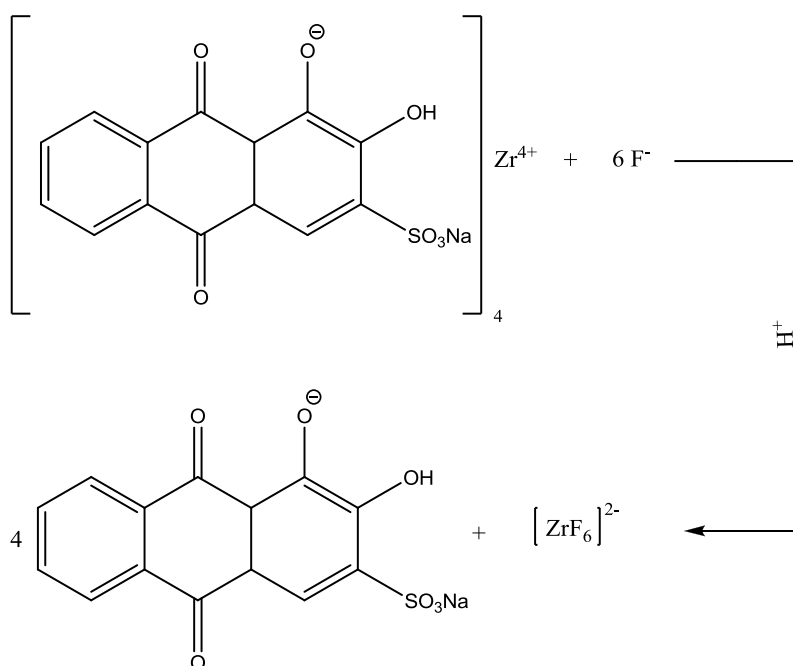
Podrobné zhodnocení metod stanovení terciálních aminů lze nalézt v [16]. Např. s látkou VX reaguje tetrajodobismutitan draselný (Dragendorffovo činidlo) za přítomnosti pyridinu.



Vzniklá komplexní sloučenina je červenooranžová, málo rozpustná ve vodě. Není známo, že by tato reakce byla zkoušena v provedení na detekčním papíru.

1.5.2.3.2. Reakce na fluoridový aniont

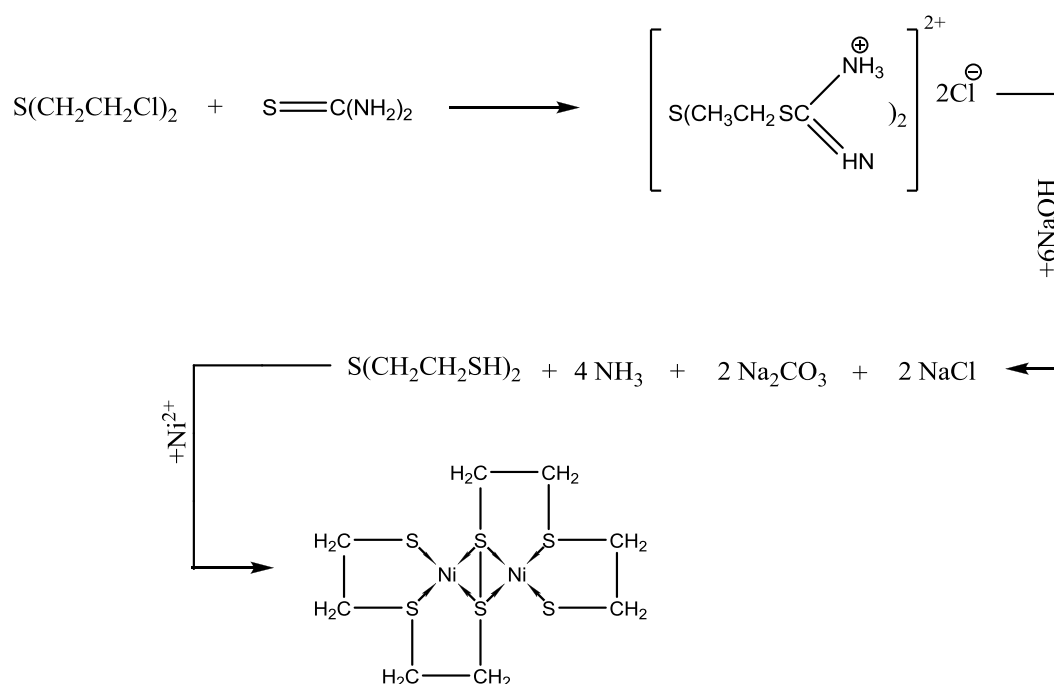
Reakce je založena na rozkladu komplexu zirkonia nebo thoria s alizarinsulfonatem sodným fluoridovými ionty uvolněnými hydrolýzou sarinu či somanu. Tato reakce je provázena barevnou změnou z malinově červené do žluté. Reakce probíhá v kyselém prostředí dle schématu:



1.5.2.3.3. Reakce HD s thiolovou skupinou [17]

Barevných reakcí na HD existuje řada. Jednou z nich je reakce, kdy chlorové atomy HD reagují s thiolovou skupinou na dithiol, který vytváří s nikelnatými ionty červeně zbarvený komplex.

Reakce probíhá dle schématu:



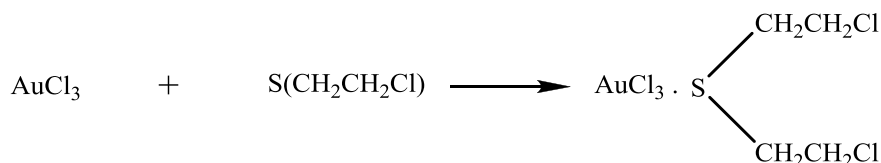
1.5.2.3.4. Další komplexotvorné reakce s HD

Reakce HD s tetrajododiměďnatánem sodným:



Lze využít i detekční reakce HD za vzniku adiční sloučeniny se zlatitými, nebo platičitými solemi [17]. Tato reakce poskytuje červenohněné zbarvení ve

styku s thiosíranem sodným nebo chloraminem T. Doporučuje se tato reakce v provedení na papíře za použití 5% roztoku AuCl_3 a 1% roztoku chloraminu T.



S hexakynoželeznatanem sodným vytváří HD modrozelený barevný komplex [17]



1.5.2.4. Barevné indikátory pH

Využití acidobazického indikátoru v prostředí jednoduché detekce CWA je charakterizováno, jak již bylo zmíněno v 1.5.2., specifickým reakčním prostředím. Prakticky je indikátor rozpouštěn v CWA, tj. převážně v nepolárním prostředí. Na výsledné barevné změně se bude proto podílet jak vlastní zabarvení CWA vzniklé rozpouštěním indikátoru, tak i barevná forma indikátoru odpovídající jeho disociaci v rozpouštědle, chemické bojové látce. Ta zde bude sehrávat úlohu kyseliny či zásady a současně i rozpouštědla. Vzhledem k vlastnostem substituentů obsažených v molekulách jednotlivých CWA, lze tyto aplikovat na vlastnosti CWA takto [3]:

a) Sarin GB

Zde silně elektronegativní atom fluoru dominuje mezi ostatními substituenty a dává GB kyselý charakter.

b) Látka VX

Přítomná dialkylaminová skupina obsahuje terciární dusík, který snadno poutá proton a dává tak látce VX bazický charakter.

c) Yperit HD

Dva silně elektronegovní atomy chloru by měly dát látce kyselý charakter. Látka se však chová spíše jako aprotní rozpouštědlo, což více odpovídá vlastnostem sulfidů.

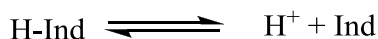
Obecně jsou indikátory látky, které indikují ukončení reakce v závislosti na podmínkách prostředí. Podle těchto podmínek a reakčního mechanismu lze indikátory rozdělit na:

- Acidobazické
- Adsorpční
- Fluorescenční
- Metalochromní
- Oxidačně redukční

Nejvíce využitelné barevné změny přitom poskytují zejména indikátory acidobazické a metalochromní.

Acidobazické indikátory jsou zpravidla slabé organické kyseliny nebo zásady, jejichž konjugované páry kyselina–zásada se výrazně liší svým zbarvením. Je-li barevná pouze jedna forma, jedná se o jednobarevný indikátor. Jsou-li zbarvené obě formy, jedná se o dvoubarevný indikátor.

Disociaci indikátoru lze vyjádřit jako:



HInd je kyselá forma indikátoru a Ind je jeho konjugovaná báze. Chemickou rovnováhu lze vyjádřit disociační konstantou

$$K_{HInd} = \frac{[H^+][Ind]}{[HInd]} \quad (1.1)$$

Pro jednobarevné indikátory platí, že hodnota pH, při které se objeví zbarvení indikátoru, je závislá na celkové koncentraci indikátoru. U dvoubarevných indikátorů odpovídá každé $[H^+]$ určitý poměr $[HInd] : [Ind]$. Hodnotu pH barevného přechodu lze pak vyjádřit jako interval, který charakterizuje funkční oblast indikátoru [18].

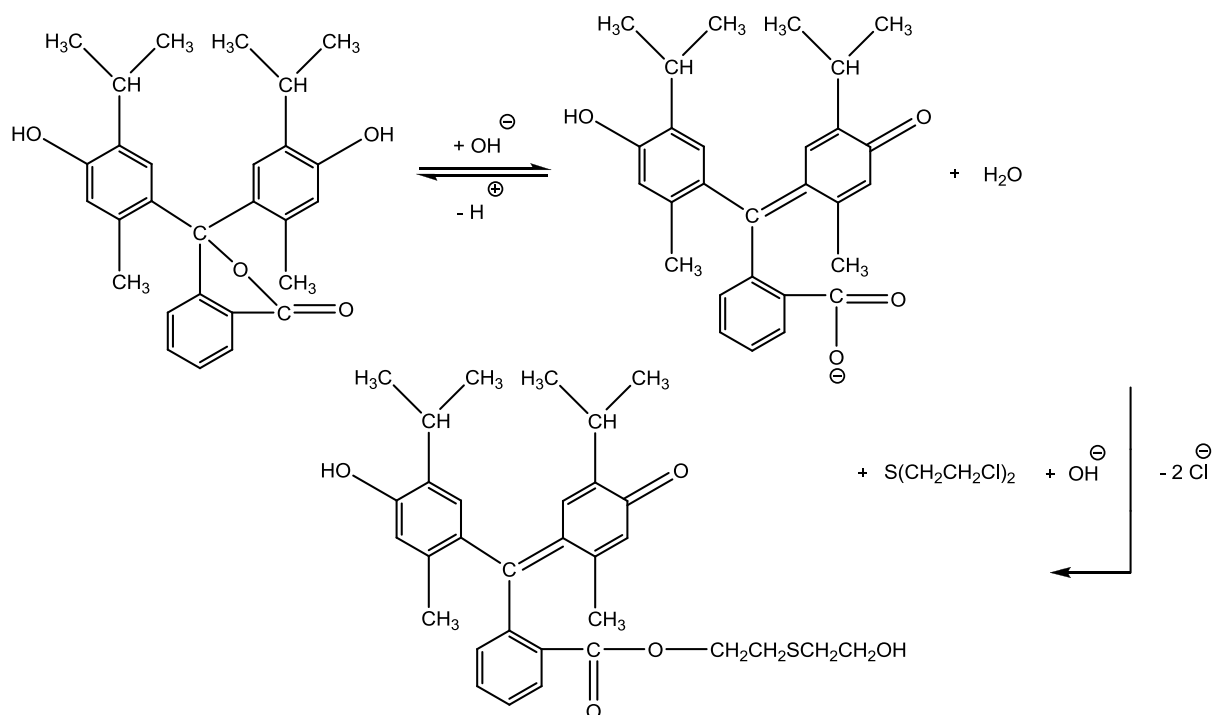
$$pH = pK_{HInd} \pm 1 \quad (1.2)$$

Indikátor lze tedy považovat za látku, která reaguje prostřednictvím svých disociačních stavů na změnu hodnoty pH reakčního prostředí. Jako acidobazické indikátory se nejvíce používají ftaleiny, sulfoftaleiny a azosloučeniny, např. fenolftalein, bromthymolová modř a methylořanž.

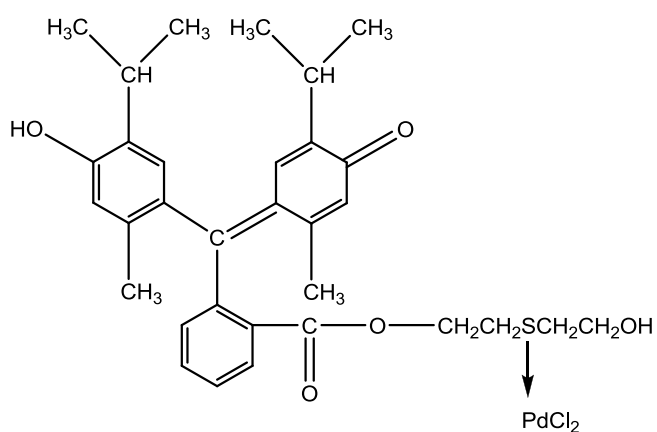
Rozpouštědla lze také podle Brønstedovy-Lowryho teorie kyselin a zásad rozdělit na základě jejich chování k uvolněnému protonu na:

- a) Protofilní, které snadno přijímají proton, např. organické aminy
- b) Protogenní, snadno uvolňující proton, např. bezvodá kyselina octová
- c) Amfiprotní, které podle podmínek mohou proton přijímat nebo uvolňovat, např. voda či ethanol
- d) Aprotní, proton nepřijímající ani neuvolňující, např. toluen, diethylether

Na příkladu HD lze ukázat i další možný způsob ovlivnění indikátorové konstanty a to při reakci HD s činidlem T135. Podstatou reakce je kondenzace yperitu s alkalickou barevnou formou ftaleinu, zde thymolftaleinu, za vzniku esteru, který nemůže v kyselém prostředí vytvořit barevný lakton, ftalein. Zahříváním v alkalickém vodně–ethanolickém prostředí vzniká žlutý až oranžový ester yperitu a thymolftaleinu. Po ochlazení a okyselení reakčního prostředí, které vede k odstranění přebytečné modré nezreagované formy činidla, se vizualizuje vlastní žlutý nebo oranžový reakční produkt [4].



K potvrzení pozitivní reakce na sulfidický yperit a zvýšení selektivity určení s činidlem T-135 se používá tvorba červené komplexní sloučeniny s chloridem paladnatým.



1.6. Východiska pro formulaci cílů práce

Jak vyplývá z literárního průzkumu, nejstarší technologickou přípravou jednoduchých prostředků je impregnace nasákavého povrchu roztokem chemických činidel. Trvanlivost takovýchto prostředků, zejména papírů, byla omezena stálostí činidel a mechanickými vlastnostmi papíru, které byly navíc ovlivněny použitými impregnanty.

Pokud se týká detekčních papírů založených na rozpustnosti barviv, bývají tyto připraveny buď filtrací vhodné disperze barviva nerozpustného ve vodě [11] nebo bývá barvivo přidáváno přímo do papíroviny.

Některé detekční prostředky jsou vyrobeny nátěrem nosiče detekční barvou.

Předmětem patentů, řešících technologii lékařských diagnostických proužků, bývá opět impregnace papíru nařezaného na úzké proužky [9,19].

Novější technologie se dnes již orientují následovně:

- a) Volba specifických činidel
- b) Separace rušivých látek krycím filmem
- c) Uzavření činidel v makromolekulární vrstvě
- d) Kombinace činidel ve více vrstvách, vzájemně reagujících
- e) Detekce různých látek v různých transparentních vrstvách
- f) Řízení průchodnosti analyzované látky permeabilními membránami

2. CÍL PRÁCE

Cílem práce bylo provést literární průzkum možností konstrukce jednoduchého detekčního prostředku a popsat možné principy indikace přítomnosti CWA. Nalézt vhodné chemické sloučeniny využitelné pro konstrukci jednoduchého detekčního prostředku na bázi textilního substrátu. Zvolit vhodnou metodu ukotvení zvoleného indikátoru na textilií a otestovat detekční schopnosti takto připravené textilie k indikaci přítomnosti kapek vybraných zástupců chemických bojových látek nervově paralytických a zpuchýřujících.

Hlavní požadavky:

- Indikace látek: G, V, HD, L
- Citlivost: na aerosoly a kapky CWA při hustotě kontaminace nad $1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$
- Rychlost detekce: do 30 s
- Doba uchování indikační odezvy: min. 1 hodinu
- Indikační efekt musí být rozeznatelný pouhým okem v ochranné masce při denním světle i umělém osvětlení
- Stálost k působení mechanických vlivů

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Použité stroje

Tabulka 5: Použité přístroje

Název	Výrobce
Tiskací stůl MDF	Johannes Zimmer

3.2. Použité chemikálie a činidla

Tabulka 6: Chemické bojové látky

Název	Značení	Čistota [%]	Výrobce	Datum výroby
Lewisit	L	92,6	VOZ Zemianské kostolany	1980–1983
Sulfidický yperit	HD	92,6	VOZ Zemianské kostolany	1980–1983
Látka VX	VX	63,4	VOZ Zemianské kostolany	1980–1983
Tabun	GA	92,1	VOZ Zemianské kostolany	1980–1983
Sarin	GB	93,4	VOZ Zemianské kostolany	1980–1983
Soman	GD	89,5	VOZ Zemianské kostolany	1980–1983

Tabulka 7: Ostatní chemikálie

Název	Značení	Čistota	Výrobce
Neozapon Red 355	SR119	97%	BASF
Oxid titaničitý	TiO ₂	pa.	-
Síran barnatý	BaSO ₄	pa.	-
Lambikol DK/M	-	-	Lamberti spa
Acrylic binder	Sokrat 4924	-	-
Butadienové pojidlo	Neoprint binder LTA/E	-	-
Zahušťovadlo	Lutexal HIT	-	BASF

3.3. Výběr konstrukčního řešení

I přes rozvoj prostředků využívajících fyzikálních vlastností detekovaných látek se nadále rozvíjí klasické detekční papíry, jednovrstvé i vícevrstvé. U vícevrstvých reaguje detekovaná látka v první vrstvě s činidlem a uvolňuje reakční produkt, který je obsažen ve druhé vrstvě [20,21,22,23].

Jedna reagenční vrstva na nosiči krytá makromolekulární vrstvou byla použita např. na detekci proteinů [24], k detekci hydrolýzy enzymů [25,26,27,28] a na analýzu tělních tekutin [29]. Řešil se i problém krytí detekčních činidel tak, že byly z činidel vytvořeny mikrokapsule v polymerním základu [30,31] nebo byla činidla dispergována přímo do polymerního hydrofobního filmu [32,33,34,35].

Při využití systémů s více reagenčními vrstvami je třeba řešit problémy s jejich interakcí a s viditelností indikační vrstvy. Makromolekulární film má za úkol oddělit rušivé látky [36,37,38,39].

Konstrukčně složitější jsou detekční systémy používající více detekčních vrstev. Interakce vrstev se dají řešit jejich vhodným složením, nebo jejich oddělením mezivrstvami.

Viditelnost barevné detekce je třeba řešit, neboť barevná změna nemusí být oproti pozadí transparentní. Pro zvýraznění transparentnosti barevné změny lze využít kopolymeraci hydrofobního monomeru a monomeru s vhodnými funkčními skupinami, navíc s přidavkem bílého pigmentu.

Oddělování vrstev lze vyřešit různými způsoby. Lze použít septum jako bariéru mezi vrstvami [40], nebo speciálně upravenou makromolekulární látku [41]. Při stanovování ethylenoxidu lze použít permeabilní membránu [42].

Široké možnosti se rozkrývají při řešení problému nanesení několika činidel na jeden nosič a vytvoření tak multianalytického prvku, co do schopnosti detekovat více látek nebo jejich směsi. Zakotvení činidel lze řešit tak, že se vzorkovací destička pokryje několika nosiči impregnovanými různými činidly [43]. Další variantou je návrh kruhového vzorkovacího terče, rozděleného na kruhové výseče obsahující různá detekční činidla [44]. Tyto konstrukční řešení zabraňují přechodu analytu do ostatních okolních vrstev. Avšak lze nalézt i konstrukční řešení, které naopak řeší přenos analytu vrstvami, kdy se zkoumaný analyt rozvádí k testovacím vrstvám pomocí kapilár [45,46] nebo se počítá s rozpíjením analytu do okolních vrstev [47].

3.3.1. Strip na uniformě

Ve své nejjednodušší konstrukční formě by mohl sloužit jednoduchý detekční prostředek jako součást uniformy, do níž by byl ve formě stripu zakomponován na jemu určené místo.

Technické řešení jednoduchého detekčního prostředku určeného pro tyto účely by se zakládalo na nánosu činidla formou sítotisku na zvolený textilní substrát.

3.3.2. Laboratorní jednoduchý detektor CWA

Pro tuto formu užití se nabízí konstruovat detektor jako vícevrstvý nebo jako multianalyzátor.

3.3.2.1. *Vícevrstvý textilní detektor CWA*

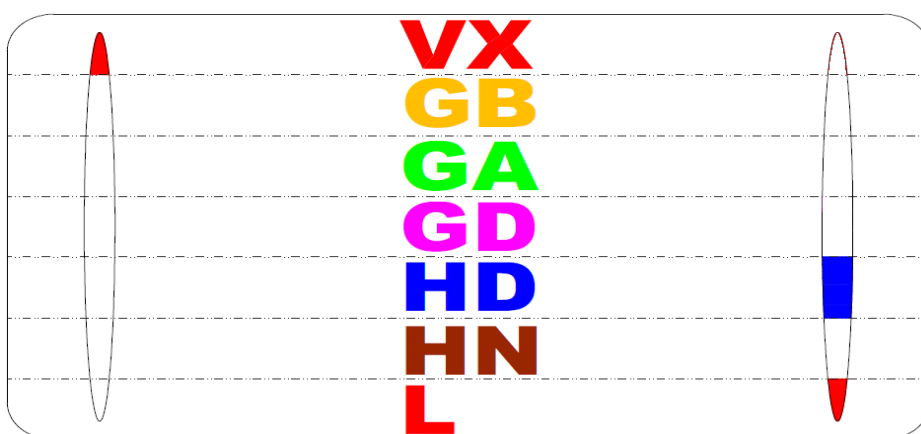
Pro využití v laboratořích se nabízelo zkonstruovat jednoduchý textilní detektor jako vícevrstvý, který by umožňoval využít některých z vlastností CWA tak, aby je bylo možné od sebe rozlišit jinak, než různou barevností skvrn při detekci její přítomnosti.

V tomto případě by se dalo využít schopnosti CWA pronikat makromolekulárními vrstvami a to ještě různými rychlostmi, dle druhu použité CWA. K identifikaci látky a jejímu rozlišení by se tak využila kinetika prostupu látky bariérami v podobě několika vrstev polymerního materiálu o lineárně rostoucí tloušťce.

3.3.2.2. Multianalyzátor

U tohoto typu detektoru by se jednotlivá detekční činidla od sebe oddělila a byla by konstruována buďto ve formě soustředných mezikruží nebo v podobě pásů umístěných vedle sebe.

Využilo by se vhodných činidel, barviv, kdy jejich reakce s CWA by byla specifická a pro danou CWA charakteristická, provázená barevnou změnou. Nánosem kapek na vymezené části detektoru by se pak dalo identifikovat, o jakou látku se jedná. Výhodou této konstrukce by navíc bylo, že by šlo detekovat směsi CWA. Princip je nastíněn v Obrázku 3.1, kde je textilie rozdělena pomyslně čerchovanou čarou do několika oblastí. Každý jednotlivý oddíl symbolizuje detekční část pro danou látku. Spektrum „indikátorů“ je tak od sebe odděleno, vzájemně se neovlivňují, čehož lze využít. Po nakápnutí čisté látky VX dojde ke specifické reakci (část vlevo). Po nakápnutí možné směsi, např. yperitu a lewisitu (část vpravo), by došlo k dvojbarevné indikaci. Směs yperitu a lewisitu má význam z hlediska její použitelnosti i za velmi chladného počasí, kdy by tyto látky sami o sobě měly již tuhou konzistenci. Směs HD a L se označuje jako HL. Složení 63 % L a 37 % HD má hustotu $1,66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ při $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, bod tuhnutí $-14 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a bod varu nižší než $190 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [48]. Směs s ostatními látkami je z hlediska vojenského použití málo pravděpodobná z důvodu nízké chemické stability takovýchto směsí.



Obrázek 3.1: Návrh řešení multianalyzátoru

Pro naplnění cílů DP jsem se rozhodnul zvolit konstrukční řešení popisované ve statí 3.3.1. a 3.3.2.1. V těchto konstrukčních řešeních by se totiž ověřila již zmiňovaná kinetika prostupu CWA polymerními materiály a zároveň

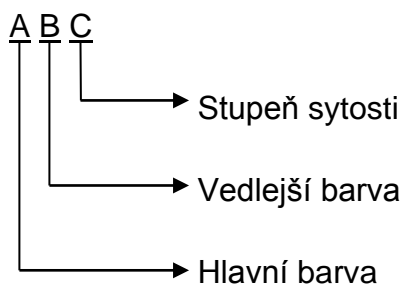
vyladila technologie nánosu a fixace činidla v textilním substrátu, což je nutným předpokladem k realizaci prostředku s charakterem multianalyzátoru, navrženém v 3.3.2.2.

3.4. Hodnocení barevnosti

Tabulka 8: Hodnocení barevnosti

Kódové označení	Stupeň sytosti					Název barvy
	1	2	3	4	5	
1						bílá
2						žlutá
3						oranžová
4						červená
5						zelená
6						hnědá
7						fialová
8						modrá
9						černá

Zápis barevné reakce se děje pomocí sekvence tří písmen dle následujícího schématu.



3.5. Výběr vhodných barviv

Při výběru barviva jsem vycházel z několika předpokladů. Zásadní je princip působení CWA na barvivo, diskutované ve stati 1.3.1. Podle toho se pak odvíjí volba vhodných barviv využitelných pro zvolenou konstrukci jednoduchého detekčního prostředku.

3.5.1. Barviva reagující fyzikálním principem

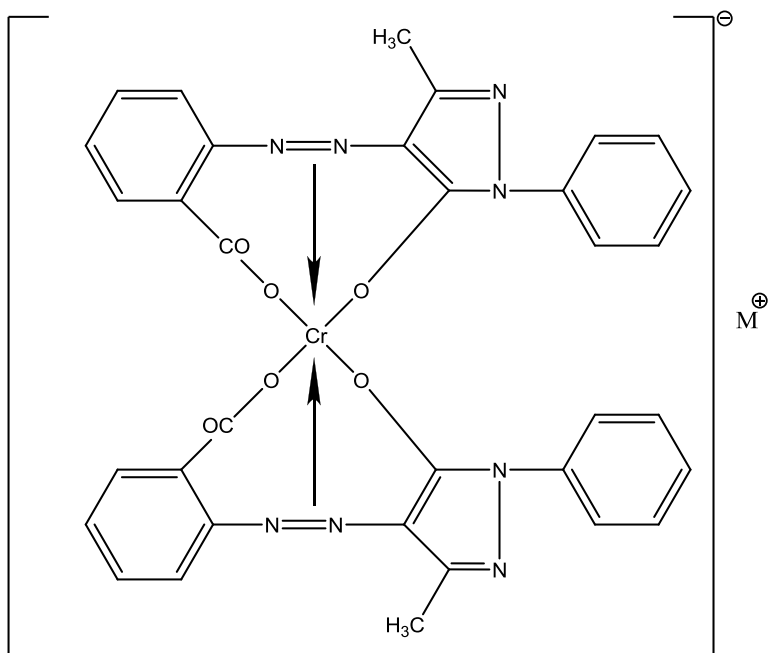
U barviv, která při interakci s CWA nezmění barevný odstín svého základního zbarvení lze usuzovat, že reagují fyzikálním způsobem. Využitelná je vlastnost nepochlívajících barviv být rozpouštěna CWA a vytvořit tak výraznou kontinuální barevnou skvrnu v místě detekce. Seznam vhodných zástupců je uveden v tabulce 3.

Pro splnění dílčího cíle diplomové práce jsem se rozhodl z poměrně mnoha vhodných zástupců pro Neozapon Red 355, která je na trhu dostupná také pod jménem Solvent Red 119.

3.5.1.1. *Solvent red 119*

Je organický barevný kovokomplex, vyráběný pod obchodním názvem Neozapon red 355 (BASF), vhodný pro barvení proteinových a polyamidických materiálů [50]. Jedná se o chromitý 1:2 komplex a jako takový je nositelem záporného náboje, který je kompenzován kationtem alkalického kovu [49], jak lze vidět na schématu. Je téměř nerozpustný ve vodě a velmi dobře rozpustný v nepochlívajících rozpouštědlech. Byla testována rozpouštědla: H₂O, methanol, dichlormethan, diethylether. Lze tak využít jeho vlastností pro využití v jednoduchém detekčním prostředku, pracujícím na fyzikálním principu popisovaném ve stati 1.3.1.3.

Solvent Red 119:



3.5.2. Barviva reagující chemickým principem

Tato skupina barviv reaguje s CWA za vzniku jiných chemických sloučenin, což je indikováno barevnou změnou. Dochází k zásadní změně barevného odstínu a může docházet i k úplnému odbarvení. Mechanismus takových reakcí byl popsán v 1.3.1. a jde zejména o využití vlastností vhodných barevných komplexů. Seznam vybraných zástupců je uveden v tabulce 2.

3.6. Výběr nosiče – textilního substrátu

Z mnoha dostupných textilních substrátů a možných kombinací jejich různých složení jsem vybral čtyři zástupce. Byla zkoušena bavlna, polypropylen, kombinace bavlna/polyester a polyamid.

3.6.1. Bavlna

V dnešní době si bavlna sice uchovává svoje postavení jako nejvýznamnější zdroj přírodního vlákna. Na dnešní produkci textilií se bavlna podílí zhruba 40 %. Na používání bavlny, jakožto významného zdroje přírodního vlákna, mají dnes totiž vliv vlákna syntetická. I přesto má bavlna své nezastupitelné místo, zejména pro svoje vlastnosti.

Bavlna má dobrou pevnost v tahu ($245\text{--}373 \text{ mN}\cdot\text{tex}^{-1}$) a v oděru, která se za mokra asi o 20 % zvyšuje. Proto se používá s výhodou zejména na výrobky, které jsou v tom směru namáhány a musí se často prát.

Bavlna vyniká i svou savostí a dokáže vázat značné množství vlhkosti, což je příznivá vlastnost co do schopnosti transportu barviva v textilií při rozpouštění barviva působením CWA. To bude mít pozitivní vliv na schopnost snáze a rychleji rozšiřovat barevnou indikaci.

3.6.2. Polypropylen

Asi 20 % polypropylenů se produkuje jako textilní vlákno. Polypropylen je nelehčí ze všech textilních vláken ($0,91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), vlákno je odolné proti chemikáliím, má velmi dobrou pevnost v oděru, minimální navlhavost (do 0,005 % při 65% relativní vlhkosti), nízký sklon k nabíjení statickou elektřinou a ke žmolkování. V porovnání s bavlnou je tedy co do jmenovaných vlastností jejím opakem. V omaku se polypropylenová vlákna neliší od ovčí vlny.

Nevýhodou oproti bavlně je nízká schopnost zotavení po deformaci, malá odolnost proti účinkům světla (bez fotostabilizace) a vyšším teplotám, kde dochází ke srážení při $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ až o 40 %. Materiál má také nepříjemný, voskovitý omak.

3.6.3. Polyester/Bavlna

Polyesterová vlákna dnes tvoří mezi syntetickými vlákny téměř polovinu produkce, která stále vykazuje dynamický růst. Má nízkou tepelnou vodivost a obecně velmi dobré mechanické vlastnosti. Pevnost se zachovává až do 120-130 °C. Za přítomnosti vlhka a tepla částečně hydrolyzuje. Jakožto dobrý elektrický izolant je silně náchylný k tvorbě elektrostatického náboje. Nevýhodou je taktéž vysoká žmolkovitost.

Používá se ve směsích s přírodními vlákny, jako je vlna, bavlna. Mísením přírodních vláken s polyesterem se dosáhne v mnohém směru zlepšení užitných vlastností příze. Nejjemnější polyesterové vlákno (mikrovlákno) se vyrábí se čtvrtinou tloušťky průměrné bavlny. Tkaniny ze směsí s polyesterem jsou lehčí a méně mačkové, pevnější a trvanlivější.

3.6.4. Polyamid

Jsou na druhém místě co do významu. Chemickou podstatou se blíží vlně (obsahují amidickou vazbu v hlavním řetězci). Polyamidová vlákna se vyrábějí v několika druzích. Nejrozšířenější jsou vlákna z polyamidu 6 (PA 6) a vlákna z polyamidu 6.6 (PA 6.6). Čísla v označení polymeru znamenají počet uhlíků v monomeru.

Jeho dobré mechanické vlastnosti předurčují i odolnost vůči opakovanému namáhání. Ze zde jmenovaných syntetických vláken má nejvyšší odolnost v oděru. Naproti tomu nízkou odolnost vůči vysokým teplotám a na slunečním záření žloutne.

3.7. Výběr metody nánosu barviva

3.7.1. Sítotisk

Sítotisk je grafická technika, která spočívá v protlačování barvy přes prostupná místa šablony (síta) na průtiskový materiál. Síto se skládá z rámu z kovu, dřeva či plastu, na který je napnutá síťovina – uhelon, nivold, přírodní nebo umělé hedvábí, kovová vlákna apod. Síťovina může mít různou hustotu ok, počítaných jako počet ok na cm^2 . Napíná se ručně pod rám jako malířské plátno nebo pomocí hydraulického zařízení, které síto napíná všemi směry současně.

Sítotiskovou technologií lze potiskovat všechny běžné druhy materiálů včetně kovu, kůže, papíru, dřeva, skla, keramiky, ale také umělé hmoty i textilu jakéhokoli složení. Výhodou sítotisku je barevná stálost, trvanlivost potisku a současně příznivá cena. Aplikace sítotiskové technologie přímo na textilní materiál je označován za nejtrvanlivější volbu potisku. Barevný vzor lze prát, žehlit přes motiv a přidáním aditiv lze jeho odolnost ještě zvýšit.

Bylo konstatováno, že sítotisk by mohl být vhodnou volbou pro nános detekčního barviva na textilií formou vodou ředitelné tiskací pasty, která by neinteragovala se zvoleným barvivem a bylo by možno jej v nepozměněné formě fixovat na textilií.

3.8. Výběr vhodné tiskací pasty

Při výběru vhodné tiskací pasty jsem musel zvážit několik vstupních požadavků na její vlastnosti. Tiskací pasta nesměla nikterak fyzikálně ani chemicky reagovat s barvivem. Aby mohlo být využito vlastností mnou vybraného barviva Solvent Red 119, nesmělo se tedy v tiskací pastě rozpouštět. Během experimentálních prací bylo zjištěno, že toto barvivo reaguje s amonnými ionty za vzniku modře zbarveného produktu. Amoniak se přitom používá v tiskařských pastách jako přídavek k zahušťovadlům, neboť jejich zahušťovací účinek je přímo

úměrný jejich disociaci. U syntetických zahušťovadel v nedisociovaném stavu je totiž jejich viskozita nízká a přidáním amoniaku dochází k disociaci a podél řetězců vzniká řada stejně nabitých skupin, které se navzájem elektrostaticky odpuzují, což způsobí natažení řetězce a tím i růst viskozity [51]. Bylo nutné tedy najít vhodnou tiskací pastu a jako bezproblémové se ukázalo toto složení:

Tabulka 9: Složení tiskací pasty

Název chemikálie	Množství [g]
LAMBICOL DK/M	6
Voda	327,2
Glycerol	8
Sokrat 4924	28
Neoprint BINDER LTA/E	28

3.9. Výroba vzorků

Dalším z dílčích cílů této diplomové práce bylo ověřit funkčnost studovaných principů detekce CWA na vzorcích jednoduchého detekčního prostředku. Tento experiment si nečiní v žádném případě nároky na úplnost dořešení všech otázek s ním spojených, jen završuje studium dané problematiky vymezené pro tuto diplomovou práci a ověřuje navržené.

Barvivo bylo pro strip na uniformě homogenizováno v tiskařské pastě v koncentraci 50 g barviva na 1 kg tiskařské pasty, což se při předběžných testech ukázalo jako optimální. Pro vícevrstvý detektor byla koncentrace barviva 0,8 g na 1 kg tiskařské pasty. Aby byla barevná změna při detekci CWA oproti vlastnímu zbarvení komplexní záhustky více transparentní, byl do ní přidán ještě bílý pigment. Zkoušen byl oxid titaničitý a síran barnatý, oba v koncentracích 100 g běloby na 1 kg tiskařské pasty.

Při vnesení bílého pigmentu přímo do komplexní záhustky se tvořily shluky pigmentu bez výrazného potlačení barevného odstínu a docházelo jen k výraznému zvýšení viskozity vzniklé směsi. Tuto komplikaci se podařilo vyřešit tak, že byl bílý pigment předem rozetřen v třecí misce s malým množstvím vody a vzniklá kaše byla teprve poté vmíchána do komplexní záhustky. Červenohnědý barevný odstín Solvent red 119 se tak změnil do světlefialové.

Komplexní záhustka byla na textilií nanášena technologií sítotisku. Tisk byl proveden na tiskacím stroji MDF firmy Johannes Zimmer s válečkovou stěrkou a magnetickým ovládáním stěrky. Nejprve byly připraveny vzorky bavlněné tkaniny asi o velikosti 20×15 cm. Poté bylo připraveno síto a tiskařský stůl k tisku. Postupně byly potištěny všechny vzorky textilie. Po každém tisku bylo třeba šablonu umýt a poté čekat než uschne. Při tisku nesmí být šablona mokrá, aby bylo vybarvení stejné v celé ploše textilie.

3.9.1. Strip na uniformě

Textilní substrát o složení 50 % bavlna a 50 % polyester byl při 80 °C sušen horkým vzduchem po dobu 5 minut. Poté bylo na síto nanášeno dostatečné množství komplexní záhustky a proveden 4× po sobě sítotisk s tímto nastavením tiskacího stroje:

- Síla magentu: stupeň 2
- Rychlost posuvu tiskacího válečku: stupeň 2

Po tisku byla textilie 5 minut sušena horkým vzduchem o teplotě 80 °C a poté byla provedena fixace při teplotě 130 °C po dobu 10 minut, kdy dojde ke kopolymeračnímu procesu a vytvoření filmu, ve kterém se barvivo fyzicky uzavře.

Jako bílý pigment byl do komplexní záhustky použit síran barnatý, který významně posunul barevný vjem z červenohnědé do světlefialové.

Jednoduchý textilní detektor byl tak připraven pro testování na skutečných CWA na Ústavu ochrany proti zbraním hromadného ničení Univerzity obrany.

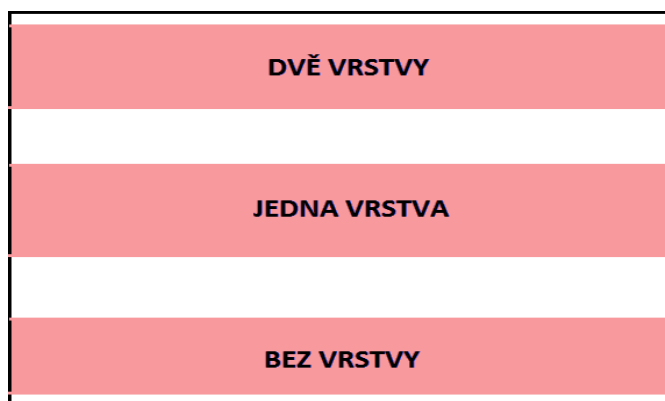
3.9.2. Vícevrstvý detektor

Textilní substrát o složení 50 % bavlny a 50 % polyesteru byl připraven stejně jako v předchozím případě.

Nános a fixace komplexní záhustky proběhla stejně jako v předchozím případě popisovaném v 3.9.1. Jak je patrné z Obrázku 3.2, byly na tuto základní vrstvu nanášeny další vrstvy tiskařské pasty bez barviva s tím, že mezi jednotlivými nánosy bylo provedeno sušení horkým vzduchem o teplotě 80 °C a poté fixace při teplotě 130 °C po dobu 10 minut. Vznikly tak 3 pruhy detekčních ploch s žádnou, jednou a dvěma vrstvami tenkého filmu o stejných tloušťkách.

Vzniknul tak vzorek jednoduchého vícevrstvého detekčního prostředku (Obrázek 3.2) s předpokladem využití těchto vrstev ke studiu kinetiky prostupu CWA skrze makromolekulární film.

Jako bílý organický pigment byl zde použit oxid titaničitý, což se neukázalo jako dobrá volba. Transparentnost barevných změn zde nebyla výrazná.



Obrázek 3.2: Vzorek vícevrstvého detektoru

3.10. Testování na reálných CWA

Detekční schopnosti obou vzorků byly testovány v laboratořích Ústavu ochrany proti zbraním hromadného ničení ve Vyškově. Při testování byly v ochranných prostředcích nanášeny v digestoři skutečné CWA na předem označená místa na vzorcích a byla testována jejich detekční funkce. Látky byly naneseny každá v množství 100 µl. Byly měřeny časy prvotní barevné indikace. U konstrukčního řešení 3.3.2.1. byly měřeny časy od nakápnutí CWA po první barevnou indikaci značící úspěšný prostup CWA skrze bariéry v podobě vrstev

kopolymerované tiskací pasty. Z experimentu byl pořizován obrazový materiál, který je součástí Přílohy 1 a Přílohy 2.

3.11. Výsledky a diskuze

3.11.1. Testování vzorků a jejich schopnost detekovat přítomnost CWA

Lze konstatovat, že byly zaznamenány předpokládané barevné indikace přítomnosti kapek CWA. V případě stripu na uniformu se objevily okamžitě sytě červené skvrny na světle fialovém podkladě původního zabarvení textilie. U vícevrstvého detektoru se potvrdila rozdílná schopnost CWA pronikat makromolekulárními vrstvami a ověřila možnost využít kinetiku prostupu CWA k jejich bližší identifikaci. Bližším zkoumáním této problematiky se tak otvírá cesta k rozlišení látek typu G jednoduchým textilním detektorem. K tomuto účelu by však bylo nutno sestavit detektor s více vrstvami a více detekčními plochami, aby bylo více časových údajů umožňujících identifikaci. Výsledky této části experimentální práce jsou zaznamenány v tabulce 10. Stálost barevné změny v místech detekce zůstávala s časem konstantní.

Tabulka 10: Výsledky experimentu s CWA

Strip na uniformu		Vícevrstvý detektor		
CWA	<i>Pozitivní detekce</i>	CWA	<i>Prostup jednou vrstvou</i>	<i>Prostup dvěma vrstvami</i>
L	ihned	L	3 s	6 s
HD	ihned	HD	2 s	5 s
VX	ihned	VX	2 s	7 s
GA	ihned	GA	4 s	9 s
GB	ihned	GB	6 s	10 s
GD	ihned	GD	6 s	12 s

3.11.2. Využití bílých pigmentů

Ke zvýraznění barevné detekce bylo nutno použít bílý pigment. Je potřeba více prozkoumat možnosti jeho nejefektivnějšího zakomponování do komplexní záhustky tak, aby netvořil shluky a směs byla homogenní. Pro experimentální práci byly použity bílé pigmenty co do velikosti částic nehomogenní, příliš hrubozrnné a bylo třeba je přesívat.

3.11.2.1. *Návrh řešení homogenizace tiskací pasty*

Pro potřeby homogenizace pasty existuje na trhu široké spektrum použitelných přístrojů, určených pro potravinářský, či farmaceutický průmysl. Firma IKA, nabízí hned několik produktů různé složitosti, které umí zpracovávat právě hrubé i jemné disperze pevných částic ve viskózních směsích. Jednou z možností je homogenizátor „IKA T18 basic ULTRA-TURRAX“ (Příloha 3), který je na trhu k dispozici v několika výkonnostních provedeních. Principem je míchání směsi vysokými otáčkami, kde vlastní homogenizaci zajišťuje speciální sada hlavic, z nichž je každá rozdělena na rotor a stator. Mezi zuby statoru a rotoru je protlačováno zpracovávané médium a dochází k jeho homogenizaci (Příloha 4).

Jinou alternativou je „IKA ULTRA-TURRAX Tube drive Workstation“ (Příloha 5), kde je směs zpracovávána v menších množstvích ve výměnných nádobách. Zajímavě konstrukčně řešená je nádoba obsahující ocelové kuličky, mezi nimiž se při vysokých otáčkách jednotlivé možné shluky barviva či pigmentu roztěrou za vzniku opět homogenní směsi.

Nákladnější, ale sofistikovanější zařízení na výrobu již většího množství produktu lze nalézt pod produktovým jménem „IKA magicLAB“ (Příloha 6), kde dochází k homogenizaci složitým systémem souose otáčejících se nástrojů. Homogenizovaná směs je odváděna do trychtýře a odtud zpět do homogenizátoru. Směs je tak ve smyčce a neustále dochází k jejímu zpracovávání.

3.11.3. Textilní substrát jako nosič barviva

Jak již bylo okrajově zmíněno v textu, textilní materiál se ukázal velmi vhodným jako indikační prostředí. Z tohoto pohledu je významnou výhodou zvolené textilie její savost. V kombinaci se syntetickým materiálem je navíc dosaženo určité přidané hodnoty zlepšující zejména mechanické vlastnosti.

Jako nejvhodnější nosič pro suspenzi nepolárního barviva v polární komplexní záhustce se ukázala kombinace bavlny/polyesteru. V bavlně, díky její savosti, se velmi dobře tato suspenze ukotví. Po termické fixaci vrstva nepraská a nevydroluje se. Tenký film, který vznikne nánosem suspenze na takovýto textilní substrát, je vizuálně homogennější, nežli u ostatních jmenovaných. Směs polyester/bavlna sebou nese i výhody syntetických vláken diskutovaných v 3.6.3. a je to také materiál, ze kterého je vyroben polní stejnokroj vzor 95, který je zaveden v armádě ČR. Při využití textilního detektoru v konstrukčním provedení popisovaném v 3.3.1., by se tak lépe zakomponovával do výrobního procesu těchto polních uniforem. Obecně má tento druh textilního substrátu nejlepší předpoklady využitelnosti pro jednoduchý textilní detektor CWA.

3.11.4. Reakce barviva

Jako barvivo reagující fyzikálním principem byl využit pouze Neozapon Red 355 z produkce firmy BASF. Po zhodnocení barevnosti dle tabulky 8 byly výsledky vyhodnoceny do tabulky 11. Index (1) se váže k barvivu bez obsahu bílého pigmentu, barvivo s indexem (2) tento pigment obsahovalo.

Tabulka 11: Barevné reakce SR119

Název barviva	Základní barva	Barevná reakce		
		G	H	V
Neozapon Red 355 (1)	445	442	442	442
Neozapon Red 355 (2)	741	443	443	443

Barviva reagující chemickým principem nebyla již dále pro účely této diplomové práce nanášena na textilní substrát. Využití těchto barviv by nacházelo svůj význam v konstrukčním řešení multianalyzátoru, popisovaném ve stati 3.3.2.2.

ZÁVĚR

Tato diplomová práce provedla diskuzi problematiky týkající se jednoduchých detekčních prostředků s důrazem na princip jejich činnosti a jejich konstrukční řešení. Dále se podařilo nalézt vhodné chemické sloučeniny využitelné pro indikaci přítomnosti CWA a navrhnout možnosti jejich zakomponování do textilního nosiče.

Byla taktéž provedena diskuze konstrukčního řešení jednoduchého detekčního prostředku využitelného pro potřeby armády ČR a podařilo se uzavřít studovanou problematiku výrobou vzorků.

Jejich otestování bylo provedeno na specializovaném pracovišti Univerzity obrany zabývajícím se mimo jiné taktéž výzkumem v oblasti ochrany proti možnému zneužití chemických bojových látek.

Výsledky této diplomové práce by se daly využít pro vývoj prototypu stripu, který by byl součástí uniformy a sloužil by zde jako jednoduchý detektor přítomnosti CWA.

Vícevrstvý detektor CWA by mohl sloužit k rozlišení látek typu G, V a H od sebe. Tento prostředek by byl vhodný spíše pro specialisty chemického vojska v oblasti laboratorní analýzy jako potvrzující metoda pozitivní detekce jinými přístroji.

Byla diskutována možnost využití barviv reagujících chemickým principem a navrženy možnosti využití tohoto principu pro konstrukci multianalyzátoru, který by byl schopen detekovat více látek a odlišit je od sebe barevnou změnou. Byla nastíněna možnost detekovat i směsi CWA.

Diplomová práce si v žádném případě neklade nároky na úplnost. Je jen vstupem do problematiky a návrhem možných řešení. Otvírá možnosti hlubšího studia tohoto tématu s potenciálem možného využití ve vývoji nových detekčních nosičů a principů vhodných pro rychlou detekci CWA v polních i laboratorních podmínkách.

Seznam použité literatury

- [1] HRDINA, V. *Vývojové tendence v oblasti výzkumu otravných látek*, Hradec Králové, 1986. Studie 0102/6
- [2] SELINGEROVÁ, L. *Jednoduchý textilní detektor bojových chemických látek*, Liberec, 2007. Diplomová práce. Fakulta textilní. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí diplomové práce Ing. Martina Viková
- [3] JELÍNEK, J. *Barevné reakce otravných látek používané v prostředcích chemického průzkumu*, Vyškov, 1988. Písemný referát k odborné kandidátské zkoušce. Školitel pplk. Doc. Ing. Emil Halámek, CSc.
- [4] HALÁMEK, E., KOBLIHA, Z., PITSCHMANN, V. *Analýza bojových chemických látek*, Vyškov, 2007. ISBN 978–80–7231–258–0
- [5] DONÁT, A., a kol. *Papierenské obalové prostředky*, Bratislava, 1980, str.31–140
- [6] *Určování otravných látek*, Chem–51–3, Praha, 1957. Vojenský předpis
- [7] STŘEDA, L., *Přehled metod detekce a stanovení otravných látek*, Vyškov, 1986. Písemný referát k odborné zkoušce
- [8] TOMEČEK, I., MALUŠEK, J., PIJAKOVÁ, V., *Indikační páska na látku VX*, Brno, 1979
- [9] *Konečný projekt průkazníkové pásky PP–I*, Pražské papírny, Praha, 1985. Deponováno VÚ 070 Brno
- [10] MOENCH, E., SIEMIS, H., *Klin. Chem. Klin. Biochem.* 8, 1979, str. 516
- [11] HABEEB, A.F.S.A., *Analytical biochemistry* 56, 1973, str. 60
- [12] PRESCOTT, G.C., *J. Pharm. Sci.* 55, 1966, str. 423
- [13] SVOJANOVSKÝ, V., a kol., *Výzkum nových principů detekce pro jednotný vojskový přístroj chemického průzkumu*, Brno. Zpráva
- [14] TOMEČEK, I., MATOUŠEK, J., *Analýza bojových otravných látek*, Praha, 1961
- [15] THOMSON, N.W., *Chem. Abstr.* 83, 1975. X, č.16, s.323
- [16] PŘIKRYL, F., a kol., *Některé aspekty detekce a stanovení bojových otravných látek jako příspěvek k polní analýze*, Vyškov, 1980. Závěrečná zpráva úkolu VVRZ 08 část I.
- [17] FRANKE, S., *Lehrbuch der Militärchemie Band I.*, Berlin, 1977
- [18] HOLZBECHER, Z., a kol., *Analytická chemie*, Praha, 1974, str. 71
- [19] *Nejjednodušší prostředky detekce OL–Páska*, Praha, 1974, str. 71
- [20] LAMBERT, J.L., at al. , *Colorimetric detector for formaldehyde vapor*. US 4511658

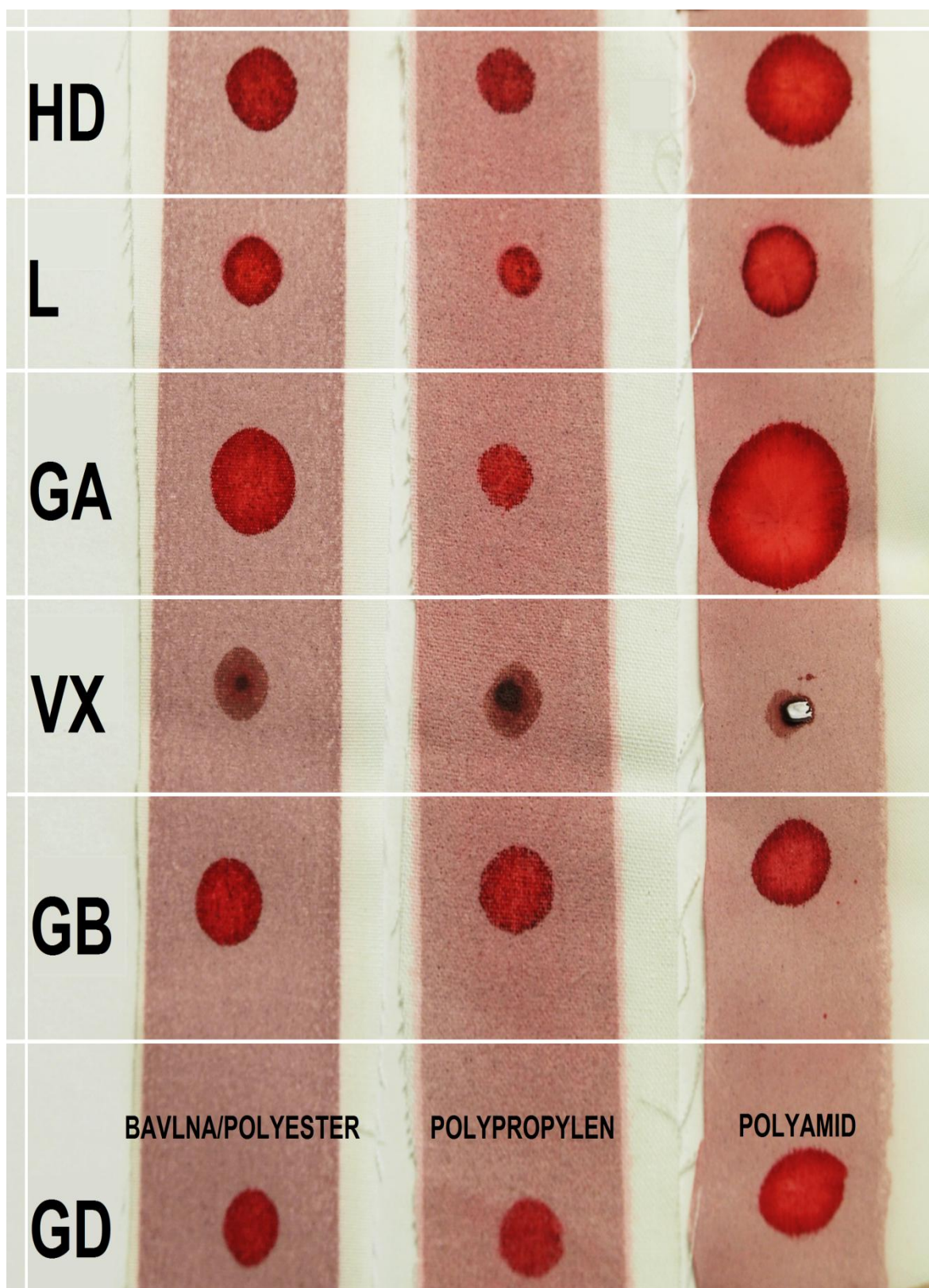
- [21] DICKSON, N., at al. , *A new sensitive and specific test for the detection of aldehydes.*,1970, str.1719
- [22] WARREN, H.C., at al., *Analytical metod and multilayer element for total ionic iron determination.* US 4 789 525
- [23] KATAMI, at al., *Extraction–spectrofotometric determination of iron with 2-[2-(3,5-dibromopyridyl)azo]-5-dimethylaminobenzoic acid.* Analyst, vol. 109, 1984, str.159-162
- [24] KATSUYAMAH, H.,at al., *Integral multilayer analytical element for the assay of total protein.* US 4435362
- [25] WARREN, K.L., SCHLEGEL, B.P., HUMBERT, D.L., *Detection of hydrolyzing enzymes.* EPA 0229721
- [26] KATAJIMA, M., et al., *Multilayer chemical analytical Materials.* US 4587102
- [27] NAGATOMO, S., HIRATSUKA, N., IKEDA, T., *Integral multilayer analytical element.* EPA 0226465
- [28] KATAJIMA, M., et al., *Multilayer analysis scheet for analyzing liguid samples.* US 4292272
- [29] KONDO, A., *Multilayer chemical analysis member havng ano uter waterproof layer.* US 4 631 174
- [30] SIDDIGI, I., *Test strips for analyzing dissolved substances.* US 4438067
- [31] CHANG, et al., *Semipermeable aqueous microcapsules,* Can.J. of physiol.pharm., 1966, str. 115–128
- [32] ARAI, F., TAKAYAMA, T., *Integral multilayer element for analysis of albumin.* EPA 0304052
- [33] TAKASHI, N., *Organic thin film gas detector.* JP 4–216449
- [34] TAKASHI, N., *Thin film gas detector.* JP 4–216450
- [35] KATSUYAMA, H., et al., *Quantitative analysis film.* US 4503145
- [36] BJÖRLING, K.T., et al., *Test indicator for substances in liquids.* US 4454094
- [37] SUDO, Y., et al., *Dry–type analytical element for immunoassay.* US 5093081
- [38] KAGEYAMA, S., et al., *Dry–type analytical element for immunoassay.* EPA 0347839
- [39] SVOBODA, V., HRBOTICKÁ, E., *Způsob analytického stanovení aktivity hydroláz a prostředek k provádění tohoto způsobu.* AO 217802
- [40] EBERSOLE, R.C., *Multilayred test device for detecting analytes in liquid test samples.* US 4522786

- [41] GROSS, R.C., *Analytical element containing a barrier zone and proces employing same*. US 4478944
- [42] MANNING, CH.R., *Ethylene oxide process dosimeter*. US 4436819
- [43] BARKER, J.T., et al., *Specimes slide occult blood testing*. US 4486536
- [44] KONDO, A., et al., *Integrated materiál for chemical analysis and a method of using the same*. US 4270920
- [45] COLUMBUS, R.L., *Multianalyte test device*. US 4323536
- [46] MACHO, H.K., KLAUS, D., BECKER, N., *Diagnostischer testträger und verfahren zu dessen herstellung*. DE 3721237
- [47] SAKOTA, K., KONDO, J., WATANABE, M., *Bodily fluid inspection device*. EPA 0290610
- [48] HRDINA, V., a kol., *Toxikologie bojových chemických látek a zdravotnicko–protichemická ochrana I.díl*, Hradec Králové, 1983, str. 186
- [49] SUZUKI, A., et al., *Termosensitive image transfer recording medium*, 1988, str. 18. US 4784905
- [50] UNIVERZITA PARDUBICE, Fakulta chemicko–technologická [online]. *Kovokomplexní azobarviva*, URL: <<http://www.upce.cz/fcht/uocht/spektrum/ktol-o7.pdf>>
- [51] PRÁŠIL, M., PASTRNEK, R., *Potiskování textilií–návody na cvičení*, 2002, Liberec, str. 56
- [52] JELÍNEK, J. *Jednoduchý prostředek detekce vybraných toxických látek*, Vyškov, 1994. Kandidátská disertační práce, Nepublikováno. Školitel prof. Ing. Emil Halámek, CSc.
- [53] MALLIS, J.N., *Liquid vesicant differentiating paint*. US 3960759

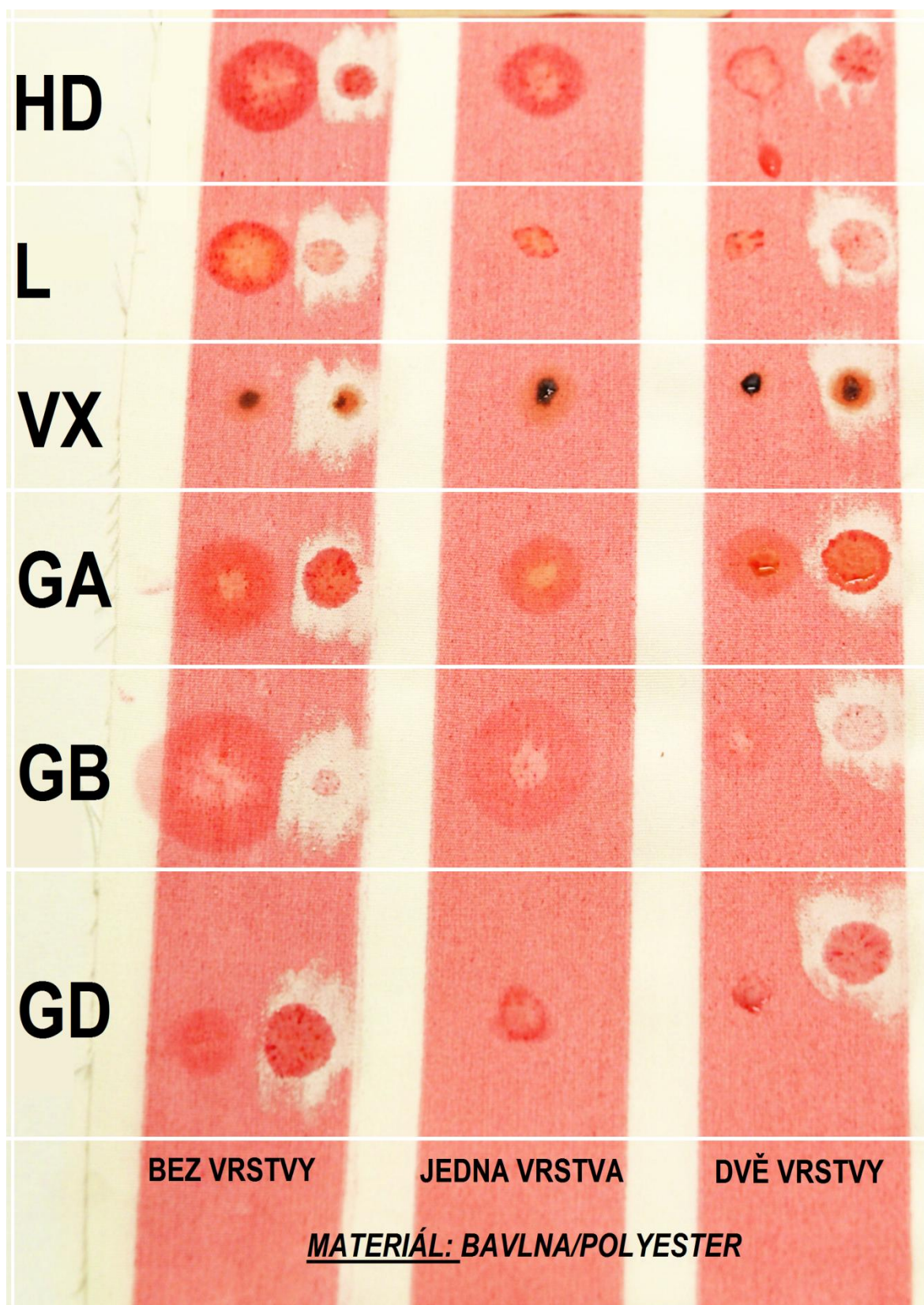
Seznam příloh

Příloha 1:	Stip na uniformu–Barevná indikace přítomnosti CWA
Příloha 2:	Vícevrstvý detektor–Barevná indikace přítomnosti CWA
Příloha 3:	Homogenizátor IKA T18 basic ULTRA–TURRAX
Příloha 4:	Princip homogenizace na přístrojích IKA ULTRA–TURRAX
Příloha 5:	Homogenizátor IKA ULTRA–TURRAX Tube drive Workstation
Příloha 6:	Homogenizátor IKA magicLAB
Příloha 7:	Tiskařský stůl Johannes Zimmer
Příloha 8:	Některé vlastnosti chemických bojových látek

Příloha 1: Strip na uniformu–Barevná indikace přítomnosti CWA



Příloha 2: Vícevrstvý detektor–Barevná indikace přítomnosti CWA



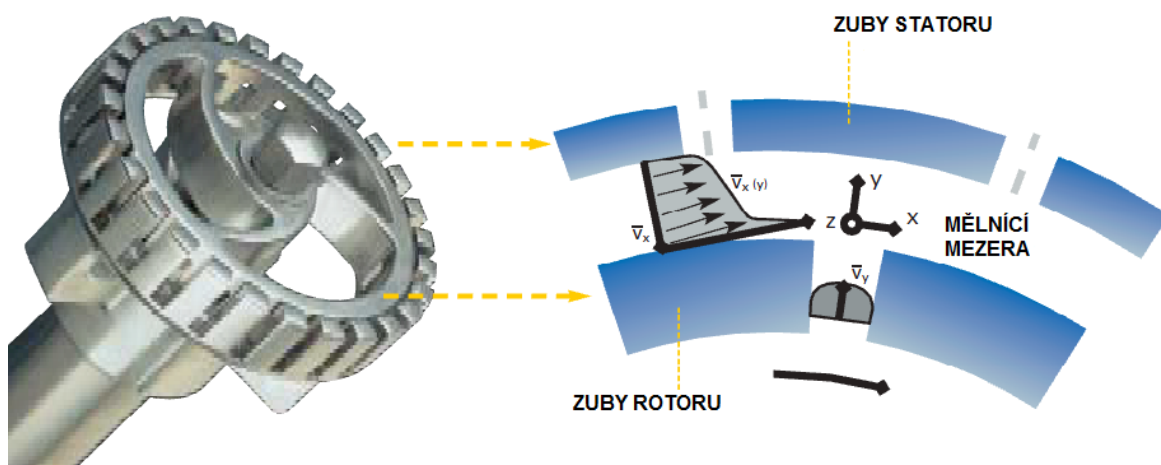
Příloha 3: Homogenizátor IKA T18 basic ULTRA-TURRAX (Přístroj a detail dispergační hlavice)



<i>Typ</i>	<i>Název</i>	<i>Otáčky ot/min</i>	<i>Příkon/výkon W</i>
T 18 basic	<i>Pohon</i>	6000-24000	300/160
S 18 N – 10 G	<i>Dispergační nástroj, průměr 10 mm, pro objem 1 - 100 ml</i>		
S 18 N – 19 G	<i>Dispergační nástroj, průměr 19 mm, pro objem 10 - 1.500 ml</i>		



Příloha 4: Princip homogenizace na přístrojích IKA T×× ULTRA-TURRAX

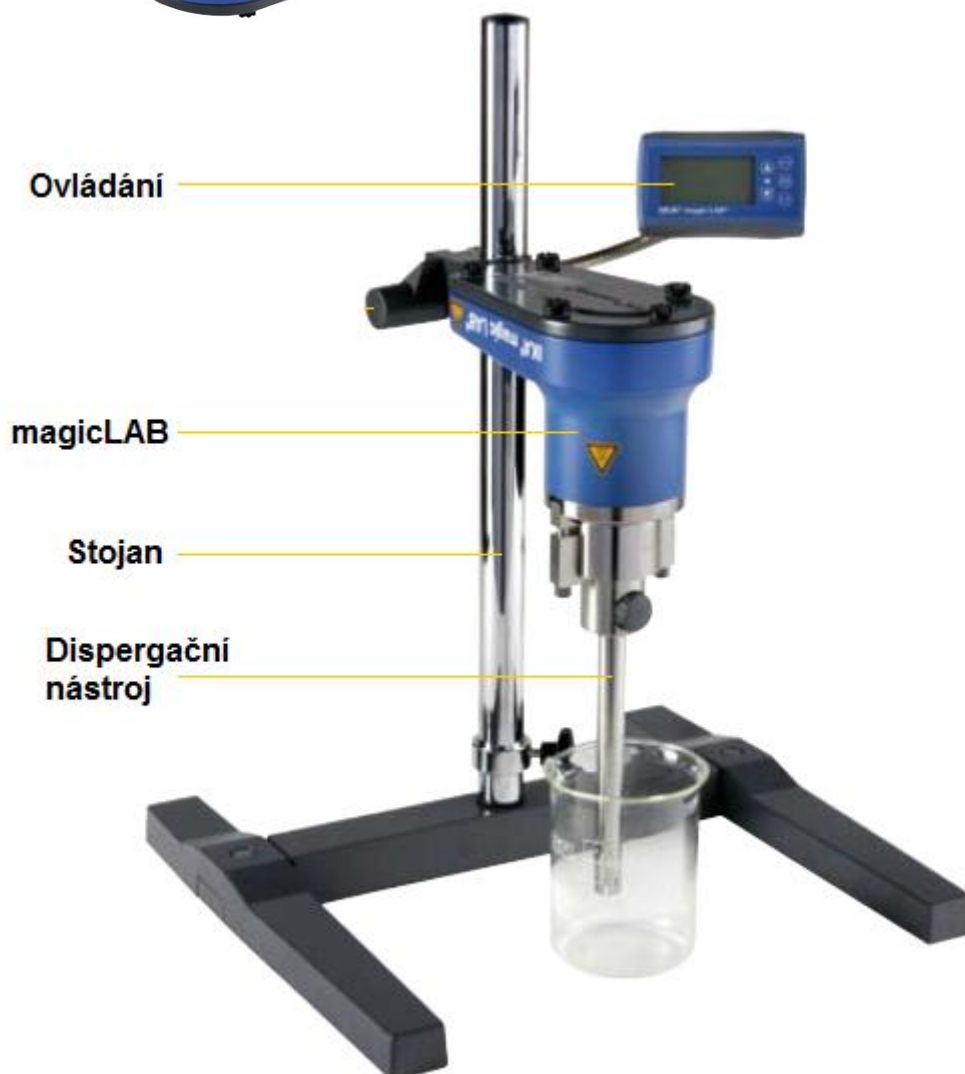


Příloha 5: Homogenizátor IKA ULTRA-TURRAX Tube drive Workstation



<i>model</i>	<i>popis</i>
Ultra Turrax Tube Drive stanice 3645000	<i>Stanice obsahuje:</i> <ul style="list-style-type: none"> • pohon, 2xST-20 , 2xDT-20 (nádoby míchací s víkem a kuličkami), • 2xBMT-20G/S (nádoby dispergační s víkem 5-15 ml), • nástroj pro rotor-stator
Ultra Turrax Tube Drive	
ST-20	<i>Míchací vzorkovnice (25 ks bal.)</i>
DT-20	<i>Dispergační vzorkovnice(bal.25 ks)</i>
BMT-20 G	<i>Vzorkovnice perlový mlýn, sklen. kuličky (i s nerez kuličkami) bal.25 ks</i>

Příloha 6: Homogenizátor IKA magicLAB



Ovládání

magicLAB

Stojan

Dispergační
nástroj

Příloha 7: Tiskací stůl Johannes Zimmer s magnetickou stěrkou



Příloha 8: Některé vlastnosti chemických bojových látek

Skupina	Látka	Kód USA	Mol. hmotnost	Stav 20 °C	Hustota 20 °C	Hutnota par	Bod varu	Bod tuhnutí	Max. koncentrace	LC ₅₀ mg.min.m ⁻³	Zápach	Stálost v terénu	
												léto	zima
DUSIVÉ	fosgen	CG	98,92	bb plyn	1,37	3,4	7,6	-120,0	4,300.000	3.200	seno	prchavá	
												do 10 min	Do 20 min
	disfosgen	DP	197,85	bb kapalina	1,65	6,9	127,0	-57,0	45.000	3.200	ovoce	prchavá	
												do 1 hod	Do 3 hod
	perfluoriso-buten	-	199,98	bb plyn	-	6,9	6,0	-130,0	9,000.000	400	-	prchavá	
OBEČNĚ JEDOVATÉ	chlorkyan	PS	196,35	bb – žl kapalina	1,66	5,7	112,0	-39,0	184.000	50	po myšíně	polostálá	
												do 4 hod	1 týden
	kyanovodík	AC	27,02	bb kapalina	0,68	0,9	26,0	-13,0	1,080.000	závisí na koncentraci	hořké madle	prchavá	
												5 - 15	10 - 60
	chlorkyan	CK	61,48	bb plyn	1,18	2,1	12,8	-7,0	3,300.000	11.000	ostrý	prchavá	
												10 - 30	20 - 120
NERVOVĚ PARALYTICKÉ	arsenovodík	SA	77,93	bb plyn	2,00	2,9	-62,5	-116,0	30,9000.000	-	-	prchavá	
	tabun	GA	162,3	bb – hnědá kapalina	1,07	5,63	108,0	-50,0	610	400	slabě po ovoci	polostálá	
	sarin	GB	140,1	bb kapalina	1,08	4,86	151,0	-57,0	22.000	100	slabě po ovoci	prchavá	
												2 – 6 hod	6 – 12 hod
	soman	GD	182,1	bb kapalina	1,02	6,33	85,0	-42,0	3.900	30	ovoce, kafr	polostálá	
												8 – 20 hod	12 – 20 hod
	VX	VX	267,3	jantarová kapalina	1,00	9,2	298,0	-51,0	10,5	100	-	stálá	
												dny	Týdny
ZPUCHÝŘU JÍCÍ	cyklosin	GF	180,2	bb kapalina	1,13	6,32	293,0	-30,0	438,0	75 - 120	slabě po ovoci	polostálá	
	Vx		211,2	bb kapalina	1,06	7,3	256	-	48	-	slabě po ovoci	stálá	
	yperit	HD	159,1	bb – hnědá kapalina	1,26	5,4	228,0	14,0	610	1.500	česnek, hořčice	stálá	
												1 – 2 dny	Týdny
	dusíkový yperit	HN-1	170,1	tmavá kapalina	1,09	5,9	194,0	-34,0	1.520	1.500	rybina	stálá	
												1 – 2 dny	Týdny
	dusíkový yperit	HN-2	156,1	tmavá kapalina	1,15	5,4	75,0	-60,0	3.580	3.000	mýdlo	stálá	
												1 – 2 dny	Týdny

		dusíkový yperit	HN-3	204,5	tmavá kapalina	1,24	7,1	256,0	-3,7	121	1.500		stálá	
													týdny	Měsíce
		lewisit	L	207,3	bb – hnědá kapalina	1,89	7,1	190,0	-18,0	4.480	1.200	muškát	stálá	
													1 – 2 dny	Týden
		směs yperit lewisit	HL		tmavá kapalina	1,66	6,5	190,0	-25,0	2.730	1.500	česnek	stálá	
													1 den	4 – 5 dní
		seskviyperit	Q	218,8	jantarová pevná l.	-	-	140,0	57,0	-	-	-	stálá	
		oxolový yperit	T	262,9	tmavá kapalina	-	-	-	-30,0	-	-	-	stálá	
		fosgenoxim	CX	113,9	bb kapalina	-	3,9	129,0	35,0	1.800	3.200	pronikavý	nestálá	
PSYCHO-AKTIVNÍ		BZ	BZ	337,4	b krystaly	1,33	11,6	168	320	-	200.000	-	stabilní	
DRÁŽDIVÉ	SLZNÉ LÁTKY	chloracetofenon	CN	154,6	b krystaly	1,87 (l)	5,3	248,0	54,0	2,3	7. – 14.000	květy střemchy	stálá	
													dny	2 týdny
		brombenzyl-kyanid	CA	196,0	žl krystaly	1,47 (l)	6,7	242,0	25,4	17	8. – 11.000	zkysané ovoce	polostálá	
													1 – 2 dny	
		CS	CS	188,5	bb Krystaly	1,04	-	310,0	94,0	-	61.000	pepř, anýz	stálá	
													2 týdny	
		CR	CR	195,2	žl krystaly	-	6,7	125,0	71,0	0,63	-	-	stálá	
	DRÁŽDÍCÍ HORNÍ CESTY DÝCHAČÍ	difenylchlorarsin	DA	264,5	b – hnědé krystaly	1,38 (l)	-	333,0	40,0	0,68	15.000	-	prchavá	
		difenylkyanarsin	DC	255,0	b – růžové krystaly	1,33 (l)	-	350,0	32,0	0,02	10.000	česnek + mandle	prchavá	
		adamsit	DM	277,5	žl krystaly	1,65 (l)	-	410,0	195,0	-	15.000	-	Stálá	

Legenda:

- hutnota par udává kolikrát jsou páry těžší než vzduch
- barvy: bb – bezbarvá, b – bílá, žl – žlutá